



**Vânia Filipa
Batista Martins**

**Purificação de biogás usando líquidos iónicos
como absorvente**



**Vânia Filipa
Batista Martins**

Purificação de biogás usando líquidos iónicos como absorvente

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Dr. Pedro Jorge Marques Carvalho, Estagiário de Pós-doutoramento do Departamento de Química Da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais e irmã...

O júri
Presidente

Prof. Dr. Carlos Manuel Santos Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dr.^a Ana Maria Antunes Dias
Estagiária de pós-doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Durante o desenvolvimento desta tese foram-me dados contributos de várias naturezas que foram fundamentais para o seu desenvolvimento, os quais passo a citar:

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, sem os quais este trabalho não teria sido possível. Ao Prof. Dr. João Coutinho pela competência científica, disponibilidade e orientação dada. E ao Dr. Pedro Carvalho pela paciência, apoio moral, bem como todo acompanhamento e generosidade fornecido ao longo deste projeto.

A todos os membro do Path e mini Path pelo acolhimento e espírito de interajuda.

Não posso deixar de reconhecer o apoio de todos os meus amigos. Os de Fafe pelo companheirismo desde infância, os de Bragança, que apesar da distância continuam sempre dispostos a me receber e auxiliar em tudo que for preciso. E por fim aos de Aveiro, um muito obrigado pela forma como me integraram e me ajudaram neste dois últimos anos.

Para encerrar quero gratificar o apoio inestimável de toda a minha família. Em especial, os meus pais e irmã, por toda a dedicação, encorajamento, e todo o amor e confiança que sempre depositaram em mim.

Um muito obrigado a todos!

Palavras-chave

Líquido iônico, dióxido de carbono, metano, azoto, óxido nitroso, solubilidade, célula de alta pressão.

Resumo

Este trabalho visa a purificação de biogás utilizando os líquidos iônicos como absorventes. Após a produção do biogás este apresenta algumas impurezas que necessitam ser removidas, de modo a transformá-lo num produto de valor acrescentado. Para tal, foi selecionado um potencial líquido iônico para o estudo da remoção dessas impurezas.

Experimentalmente foi usada uma nova célula de alta pressão para medir a pressão de equilíbrio dos sistemas, isto é, a pressão mínima à qual o gás solubiliza no líquido. Inicialmente validou-se a célula de alta pressão com o sistema de CO₂ com o líquido iônico Diclanamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio ([C₄mim][N(CN)₂]). Uma vez que a célula, o método e a metodologia se encontravam validados foram medidos os sistemas Diclanamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio ([C₄mim][N(CN)₂]) com azoto e óxido nitroso. Numa fase final foram calculadas as seletividades dos gases e demonstrou-se a viabilidade do uso do líquido iônico estudado como potencial solvente em processos de purificação.

A existência de dados de solubilidade de dióxido de carbono em solventes pouco ou não voláteis é muito importante para aplicações tanto industriais como laboratoriais, nessa sequência foi utilizada uma correlação desenvolvida recentemente para prever a solubilidade do CO₂ em óleos vegetais, alcanos, silicones e líquidos iônicos. A correlação ajustou bem todos os dados exceto no caso dos silicones.

keywords

Ionic liquid, carbon dioxide, methane, nitrogen, nitrous oxide, solubility, high pressure cell.

abstract

The aim of this work is the study of biogas purification through the use of ionic liquids as absorbents. After the biogas production it has some impurities that need to be removed to become a value added product. One ionic liquid was selected to study the removal of those impurities, 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ($[C_4mim][N(CN)_2]$).

In the experimental section we used one new high pressure cell with the purpose to measure the equilibrium pressure of ionic liquid + gas systems. The equilibrium pressure occurs when the last bubble of gas solubilizes in the liquid. Initially the high pressure cell was validated by measuring the system $CO_2 + [C_4mim][N(CN)_2]$, whose data is available in literature. Once the method and methodology were validated, the systems $[C_4mim][N(CN)_2] +$ nitrogen and $[C_4mim][N(CN)_2] +$ nitrous oxide were measured. Finally, the viability of using the studied ionic liquid as a potential absorbent was verified through its CO_2/N_2 and CO_2/N_2O selectivities.

The data of carbon dioxide solubility in solvents of low volatility or nonvolatile is highly relevant for many technological applications, like laboratory and industrial applications. For this purpose, a correlation recently developed to study the CO_2 solubility in non-volatile solvents was tested and extended to vegetal oils, alkanes, orthosilicates and recent ionic liquids data. This correlation have shown good results for all systems except for orthosilicates,

Índice

Índice de Figuras.....	xvii
Índice de Tabelas	xxi
Índice de Equações	xxiii
1. Introdução	1
1.1. Objetivos e motivação	3
1.1. Combustíveis fósseis.....	5
1.2. Biogás	7
1.3. Clatratos de gás	8
1.3.1. Clatratos de Metano	12
1.3.2. Clatratos de Dióxido de Carbono.....	14
1.4. Captura do Dióxido de Carbono	15
1.5. Líquidos Iônicos	16
2. Equipamento experimental.....	19
2.1. Descrição da célula de alta pressão.....	21
2.2. Determinação da pressão de equilíbrio	23
2.3. Problemas e vantagens encontrados em relação à célula antiga	25
3. Materiais	27
3.1. Líquidos iônicos e gases	29
3.2. Gases	30
4. Equilíbrio líquido-vapor e alta pressão.....	31
4.1. Equilíbrio de Fases do CO ₂ em Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio	33
4.2. Equilíbrio de Fases do N ₂ em Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio	35

4.3. Equilíbrio de Fases do N ₂ O em Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio	36
4.4. Seletividades	37
5. Modelos	41
5.1. Solubilidade de CO ₂ em óleos vegetais	47
5.2. Solubilidade de CO ₂ em alcanos	50
5.3. Solubilidade de CO ₂ em silicones	52
5.4. Solubilidade de CO ₂ em líquidos iônicos	54
6. Conclusão	57
7. Referências	61
Anexo A	72
Anexo B	85
Anexo C	89
Anexo D	93

Índice de Figuras

Figura 1: Variações das emissões do CO ₂ desde o início da utilização do petróleo até aos anos correntes	6
Figura 2: Clatrato de gás.....	8
Figura 3: Esquema representativo dos limites de estabilidade da formação dos hidratos.....	9
Figura 4: Estruturas dos clatratos de gás.	10
Figura 5: Presenças conhecidas de clatratos de gás no mundo.	11
Figura 6: Princípio do surfatante micelar para aumentar a formação de clatratos	12
Figura 7: Formação de clatratos de metano com e sem adição de SDS	13
Figura 8: Diagrama ilustrativo da captura de CO ₂ antes do processo combustão.....	15
Figura 9: Diagrama ilustrativo da captura de CO ₂ após do processo combustão.....	16
Figura 10: Legenda do esquema: 1- Balança analítica (Sartorius LA200P); 2- Banho termorregulado (Julabo MC); 3- Computador onde se recebe as imagens obtidas pela câmara de vídeo; 4- Bomba de vácuo; 5- Sensor de pressão; 6- Barra magnética; 7-Câmara de vídeo; 8- Fibra ótica; 9- Volume variável do interior da célula; 10- Termómetro.[52] .	22
Figura 11: Banho termorregulado (Modelo Julabo), balança (Modelo Sartorius LA200P) de alta precisão e garrafa de gás feita de um compósito de baixo peso.	23
Figura 12: Célula de alta pressão e a linha de gás.	24
Figura 13: Esquema do interior da célula, onde está representado o espaço morto (1).	26
Figura 14: Pressão em função da composição para cada temperatura, para o sistema CO ₂ + [C ₄ mim][N(CN) ₂]. As linhas a cheio representam os dados da literatura.	33
Figura 15: Digrama da pressão em função da temperatura e em função da composição para o sistema CO ₂ + [C ₄ mim][N(CN) ₂].	34
Figura 16: Digrama da pressão em função da temperatura e da composição para o sistema N ₂ + [C ₄ mim][N(CN) ₂].	35
Figura 17: Digrama da pressão em função da temperatura e da composição para o sistema N ₂ O+ [C ₄ mim][N(CN) ₂].	36
Figura 18: Gráfico da pressão em função da composição do N ₂ para a temperatura de 293K.	38
Figura 19: Gráfico representante da pressão em função da fração molar á esquerda e da pressão em função da molalidade á direita a 313 e 363 K	46

Figura 20: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para as temperaturas de 298, 313 e 323 K.	49
Figura 21: Solubilidade do CO ₂ nos óleos vegetais de: soja, ricínio, ricínio FAEE e de azeitona. A linha sólida representa a Lei de Raoult a T=313 K.	50
Figura 22: Gráfico representante da molalidade de CO ₂ em função da pressão á temperatura de 320 K	51
Figura 23: Solubilidade do CO ₂ nos alcanos estudados. A linha sólida representa a Lei de Raoult a T=313 K.	52
Figura 24: Gráfico representante da molalidade do CO ₂ em função da pressão para as temperaturas de 313, 323, 333, 343 e 353 K. (TEOS- tetraetilortossilicato, TMOS- tetrametilortossilicato).....	53
Figura 25: Solubilidade do CO ₂ nos silicones estudados. A linha sólida representa a Lei de Raoult a T=313 K.	54
Figura 26: Gráfico representativo da molalidade de CO ₂ em função da pressão à temperatura de 298.15K.	55
Figura 27: Solubilidade do CO ₂ nos LIs estudados. A linha sólida representa a Lei de Raoult a T=298 K.	56
Figura 28: Gráfico da pressão em função da composição do N ₂ O para a temperatura de 293K.	87
Figura 29: Gráfico da pressão em função da composição do CO ₂ para a temperatura de 293K.	87
Figura 30: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para a temperatura de 310K	91
Figura 31: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para a temperatura de 350K.	91
Figura 32: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para a temperatura de 370K.	92
Figura 33: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para a temperatura de 423K.	92
Figura 34: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para a temperatura de 343K	95

Figura 35: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para a temperatura de 363K.	95
Figura 36: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para a temperatura de 353K.	96
Figura 37: Gráfico da molalidade de CO ₂ em função da pressão para a temperatura de 373K.	96

Índice de Tabelas

Tabela 1: Constituição típica do biogás. Adaptado de Mokhatab et al.[32].....	7
Tabela 2: Estruturas de aniões e catiões mais comuns.	17
Tabela 3: Estrutura química do líquido iónico estudado. [60]	29
Tabela 4: Seletividade do CO ₂ /N ₂ e do N ₂ O/N ₂	38
Tabela 5: Seletividade do CO ₂ , N ₂ O, N ₂ em outros LIs à temperatura ambiente.	39
Tabela 6: Dados experimentais VLE para o dióxido de carbono para a temperatura de 293K.	74
Tabela 7: Dados experimentais VLE para o azoto para a temperatura de 293K.....	74
Tabela 8: Dados experimentais VLE para o óxido nitroso azoto para a temperatura de 293K.	80

Índice de Equações

(1) Lei de Henry.....	37
(2) Seletividade dos gases ($\alpha_{i/j}$).....	37
(3) Constante de Henry.....	37
(4) Correlação para prever a solubilidade do CO ₂ em solventes não voláteis.....	46

1. Introdução

1.1. Objetivos e motivação

Os combustíveis fósseis são recursos escassos, com uma procura mundial crescente e cuja extração apresenta problemas técnicos e ambientais relevantes. Aquando da sua exploração dá-se a libertação de gases tóxicos para o meio ambiente, essencialmente dióxido de carbono, sendo este um dos fatores com maior impacto ambiental.

O biogás, por outro lado, é composto essencialmente por metano, mais de 85%, saturado em água e com pequenas quantidades de outros gases como dióxido de carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio, entre outros.[3] A água presente no biogás pode levar à formação de clatratos durante o transporte que são estáveis à temperatura ambiente. Estes clatratos podem bloquear tubagens, permutadores de calor, válvulas ou expansores. O biogás apresenta assim impurezas que necessitam ser removidas para o transformar num produto de valor acrescentado e competitivo. Contudo, além do aspeto negativo associado aos clatratos, estes apresentam também uma elevada capacidade de armazenamento para o CO₂ e têm-se apresentado como uma alternativa interessante para a remoção e retenção deste gás.[4]

Por estas razões, torna-se importante melhorar ou desenvolver técnicas de purificação, de modo a que impurezas possam ser removidas, fazendo com que o biogás seja essencialmente constituído por metano. Existem atualmente várias técnicas para a remoção destas impurezas, como o uso de membranas poliméricas, de acetato de celulose ou fibras ocas de poliamida.[5, 6] No entanto, a absorção continua a ser o método mais utilizado e fiável para a purificação do biogás. Contudo este processo também apresenta algumas desvantagens, como a cara e difícil regeneração dos solventes orgânicos usados, bem como a perda destes para a corrente de gás, entre outros.[7]

Recentemente os líquidos iónicos (LIs) têm recebido grande ênfase como potenciais solventes para a separação de gases e captura de dióxido de carbono.[8, 9] Os líquidos iónicos são sais no estado líquido à temperatura ambiente, constituídos por um catião orgânico bastante volumoso e um anião que pode ser de natureza orgânica ou inorgânica. As suas propriedades podem ser alteradas de acordo com a escolha do anião e do catião.[10] Estes solventes têm sido propostos por vários autores para serem utilizados em processos de separação, sínteses orgânicas e em processos com gases supercríticos[11, 12], devido às suas propriedades como, pressão de vapor desprezável, boa capacidade de

solvatação, grande potencial em processos de extração e o fato de não serem inflamáveis.[13]

Como existe um grande número de líquidos iônicos, pela combinação do elevado número de cátions e ânions disponíveis, torna-se difícil a escolha do LI mais adequado. Contudo o conhecimento adquirido pelo grupo neste campo permitiu a seleção de um LI com elevado potencial para este tipo de separação. Desta forma o líquido iônico dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$), foi escolhido e é aqui investigado. Por outro lado, é aqui apresentada e validada uma nova célula de medição, pelo que a escolha do LI recaiu também num LI cujos dados experimentais para um dos sistemas a estudar estivessem disponíveis na literatura[14], de modo a validar tanto o método como a metodologia usada. O estudo da solubilidade de gases em líquidos iônicos é então um dos objetivos deste trabalho. Para tal determinou-se experimentalmente a solubilidade de vários gases, CO_2 , N_2 e N_2O no $[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$. Não obstante, existem já muitos trabalhos desenvolvidos acerca da solubilidade do dióxido de carbono em líquidos iônicos.[15-17] Kamps et al.[18] estudaram a solubilidade do CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , O_2 e do N_2 no líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$), onde verificou que o CO_2 é o gás com maior solubilidade. Evidenciaram também que quando um gás é menos solúvel em líquidos iônicos é menos solúvel em solventes convencionais, no entanto o dióxido de carbono apresenta uma solubilidade superior nos LI do que nos solventes. Blath et al.[19] selecionaram quatro líquidos iônicos disponíveis comercialmente com diferentes tipos de cátions (pirrolidínio, imidazólio, piperidínio, piridínio, sulfureto e fosfónio) e ânions (bis(trifluorometilsulfonil)imida, tetrafluoroborato, tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, tetracianoborato) para estudar a solubilidade do CO_2 , CH_4 , N_2 , e CO . Em todos os sistemas gás líquido a solubilidade diminui com o aumento da temperatura.

Blanchard et al.[20] analisaram o comportamento de fases do CO_2 com seis líquidos iônicos: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$), hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$), tetratetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$), nitrato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$), etil sulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$) e no tetrafluoroborato de n-butilpiridínio ($[\text{N-bupy}][\text{BF}_4]$). Os autores verificaram que a

solubilidade do CO₂ é superior em LIs com aniões derivados de fluor.([C₈mim][PF₆] > [C₄mim][PF₆] > [C₈mim][BF₄] > [Nbuty][BF₄] > [C₄mim][NO₃] > [C₂mim][EtSO₄]).

Para estudar o equilíbrio de fases destes sistemas foi utilizada uma célula de alta pressão baseada numa célula projetada por Daridon et al.[21-25] usando o método sintético. A metodologia já é bem conhecida, uma vez que já existia no grupo uma célula muito semelhante.[14, 26] Tanto o método como a metodologia demonstraram-se adequados para medir com precisão o equilíbrio de fases líquido-gás numa vasta gama de pressões e temperaturas. A atual célula é feita em hastelloy, permitindo assim medir sistemas mais ácidos inclusive os clatratos de gás. O estudo de formação dos clatratos foi iniciado, contudo foi interrompido devido à demorada fase de formação destes. A continuação deste estudo, embora interessante, comprometeria em questões de tempo, disponível para a realização desta tese, o estudo dos sistemas LI + gás descrito anteriormente.

A obtenção dos dados experimentais para sistemas de LIs + gás é de grande interesse para o desenvolvimento ou melhoria de novos processos e equipamentos. Mas, efetuar a medição da enorme quantidade de líquidos iônicos existentes seria uma tarefa difícil e incomportável. É então necessário desenvolver correlações, ou modelos, para prever o comportamento destes sistemas.

Foi então utilizada uma correlação desenvolvida por Coutinho e Carvalho[27] capaz de prever a solubilidade do CO₂ em solventes não voláteis, como os líquidos iônicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a fiabilidade desta correlação para prever a solubilidade do CO₂ em novos dados de líquidos iônicos e estende-la para outros sistemas ainda não muito estudados como óleos vegetais, alcanos e silicones, permitindo assim aprofundar o conhecimento da absorção de CO₂ em solventes não-voláteis.

1.1. Combustíveis fósseis

Hoje em dia 85% das fontes comerciais de energia no mundo são oriundas dos combustíveis fósseis, carvão, petróleo e gás natural. Contudo, ao longo dos anos as necessidades têm-se ampliado, principalmente depois da revolução industrial, e estas fontes de energia têm-se tornado insuficientes.

Um outro problema associado aos combustíveis fósseis são os problemas ambientais provocados pela sua utilização intensiva através do aumento da concentração de dióxido de carbono, clorofluorcarbonetos, metano entre outros, fazendo com que estes efeitos combinados alterem o ecossistema terrestre. Por exemplo, o CO_2 é responsável por cerca de 64% do efeito estufa. [28]

A poluição atmosférica tem adquirido proporções desastrosas ao longo dos anos sobretudo devido à libertação de CO_2 , como se pode observar na Figura 1. Atualmente 29 bilhões de toneladas de dióxido de carbono são libertadas para o ar durante um ano pelas atividades humanas, sendo 23 bilhões provenientes da utilização dos combustíveis fósseis. [28]

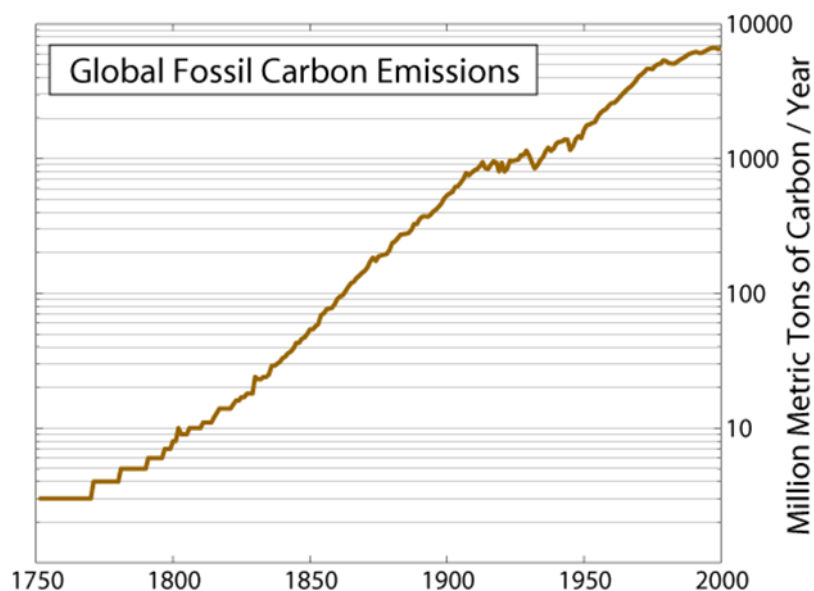


Figura 1: Variações das emissões do CO_2 desde o início da utilização do petróleo até aos anos correntes.[29]

Como foi referido acima, todas estas atividades fomentam modificações nefastas no ecossistema, levando ao aquecimento global, destruição da camada do ozono, degradação da qualidade do ar, exposição humana e dos ecossistemas a substâncias tóxicas e as chuvas ácidas.[30] O aquecimento global é resultado da acumulação de gases que provocam o efeito estufa, essencialmente o dióxido de carbono, óxido nitroso, CFCs, entre outros. Os gases que provocam o efeito estufa, deixam passar a radiação solar que atinge a terra e é refletida de volta para o espaço, mas absorvem a radiação infravermelha que sai do solo, retendo parte do calor, dando-se uma acumulação desse calor na atmosfera.[30]

1.2. Biogás

O biogás não é mais do que uma mistura de hidrocarbonetos leves que, em condições normais de pressão e temperatura, permanece no estado gasoso. Na natureza pode ser encontrado em acumulações de rochas porosas no subsolo, terrestre ou marinho, e forma-se a partir da degradação por bactérias de matéria orgânica que se acumula durante anos. A produção de biogás através da digestão anaeróbia da biomassa é considerada uma tecnologia que produz energia de forma renovável e eficiente após a remoção das suas impurezas.[31] A composição do biogás pode mudar, dependendo da matéria orgânica que lhe deu origem. Na Tabela 1 está apresentada a constituição típica deste combustível.

Tabela 1: Constituição típica do biogás. Adaptado de Mokhatab et al.[32]

Nome	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH ₄	>85
Etano	C ₂ H ₆	3-8
Propano	C ₃ H ₈	1-2
Butano	C ₄ H ₁₀	<1
Pentano	C ₅ H ₁₂	<1
Dióxido de Carbono	CO ₂	1-2
Hidreto de enxofre	H ₂ S	<1
Azoto	N ₂	1-5
Hélio	He	<0.5

O biogás é incolor, mais leve que o ar, inflamável e asfixiante quando inspirado em elevadas concentrações, logo são necessárias medidas de prevenção no seu manuseamento. Comparado com os combustíveis fósseis, o biogás liberta menos emissões de poluentes.

Impurezas como o dióxido de carbono, hélio, oxigénio e vapor de água necessitam de ser removidas, pois estes compostos têm ação corrosiva, podendo provocar envenenamento de catalisadores, além de causarem impactos negativos no meio ambiente. A presença de água também é um fator que pode causar problemas como, a formação de clatratos que conduz ao entupimento de equipamentos, e danifica válvulas entre outros

equipamentos. Como tal, é necessário remover estas impurezas de modo a transformar o biogás num produto constituído essencialmente por metano.

1.3. Clatratos de gás

Os clatratos ou hidratos de gás ocorrem devido a um processo reversível onde a água e um gás pressurizado, como o metano ou etano, se combinam para formar um sólido. As moléculas estão presas nas cavidades da água que são formadas por pontes de hidrogénio que se estabelecem entre as moléculas da água, como se pode observar na Figura 2.

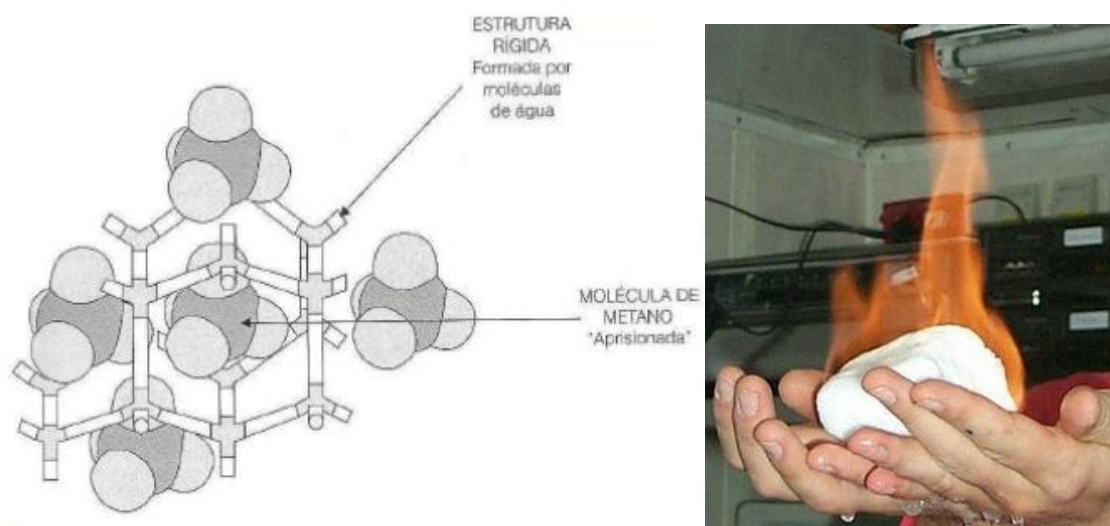


Figura 2: Clatrato de gás.[33, 34]

A sua formação ocorre em dois passos distintos, inicialmente dá-se a formação do núcleo e depois o processo de crescimento. Este depende da pressão e da composição do gás.[35] Os clatratos de gás são sólidos que, à vista, parecem gelo sujo mas que têm a estranha particularidade de se incendiar quando entram em contacto com o ar na proximidade de uma chama. Gases como o metano, etano, dióxido de carbono, azoto, hidrogénio, propano podem formar clatratos de gás. Clatratos de maior peso molecular são mais difíceis de formar devido ao tamanho das suas cadeias, pois torna-se mais difícil a formação da estrutura cristalina.

Os clatratos de gás são abundantes em sedimentos submarinos nas margens continentais. A quantidade de clatratos de gás na margem continental é controlada pela pressão hidrostática e pelo gradiente de temperatura que existe dentro dos sedimentos. O limite de profundidade necessário para encontrar clatratos de gás é aproximadamente 500 metros, e depende da temperatura no fundo marinho. A Figura 3 mostra os limites de estabilidade da presença de clatratos, depende também do conteúdo de gás nos sedimentos.[1]

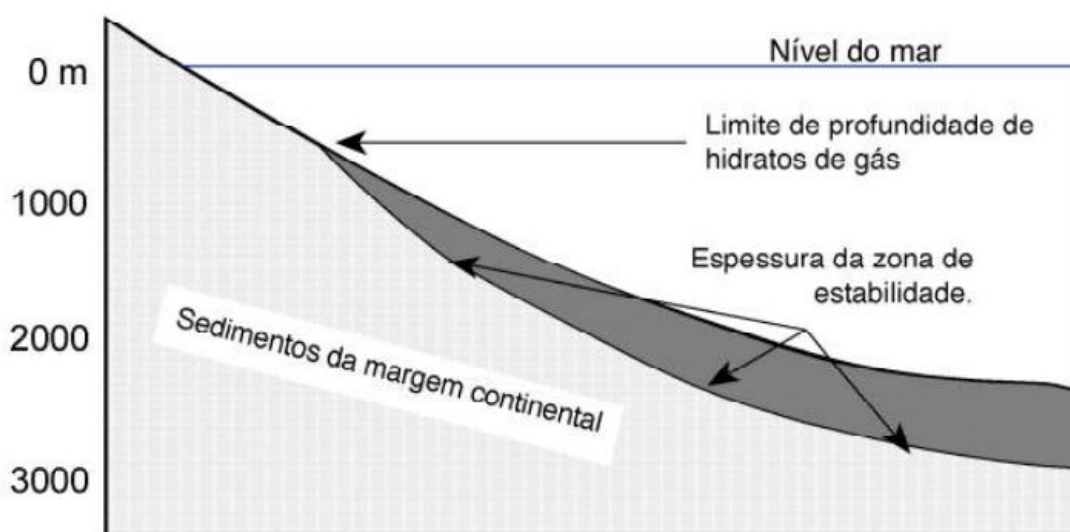


Figura 3: Esquema representativo dos limites de estabilidade da formação dos hidratos. [1]

A formação dos clatratos depende de quatro fatores, gás, água, temperatura e pressão para assegurar a sua estrutura cristalina. Contudo também este processo é influenciado pela transferência de massa e de calor.[36] Geralmente este processo ocorre sob baixas temperaturas e altas pressões.[36, 37]

Os clatratos são classificados de acordo com o arranjo das moléculas de água no cristal. Os dois tipos de estrutura mais comuns são a estrutura I e II, e existe ainda uma terceira estrutura, a H, menos comum. Os clatratos do tipo I apresentam estruturas do tipo tetradecaedro ou dodecaedro, os do tipo II podem apresentar estrutura do tipo dodecaedro ou hexadecaedro, representado na Figura 4. Estudos indicam que a estrutura H é a que apresenta maior capacidade de armazenamento e densidade de energia, além disso apresenta uma estrutura mais complicada que os clatratos do tipo I e II. [38]

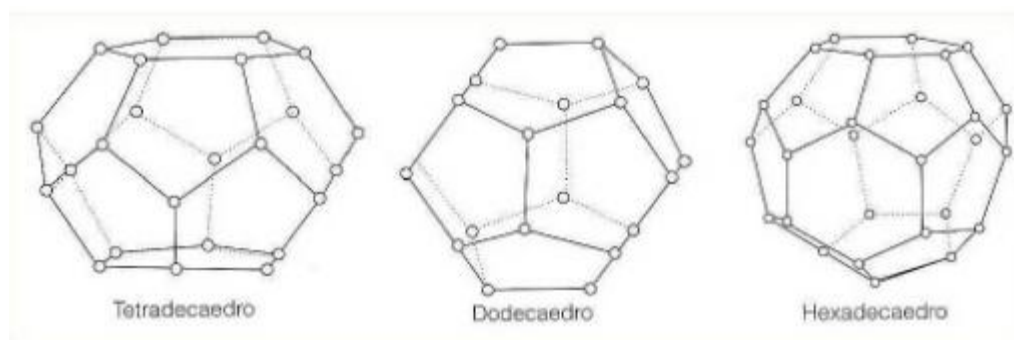


Figura 4: Estruturas dos clatratos de gás.

O principal fator que controla a estabilidade termodinâmica e a distribuição espacial dos clatratos de gás é a variação da solubilidade do gás dentro dos poros da água. Uma característica muito importante nos clatratos de gás é a sua capacidade de auto-preservação, isto é, alguns clatratos têm a capacidade de não se decomporem acima da sua temperatura de dissociação.

Em alguns processos a formação dos clatratos de gás pode causar sérios problemas, bloqueio de equipamentos, problemas operacionais e consequentemente problemas de segurança.[39] Por exemplo, pontos onde haja acumulação de água, como curvas em canalizações, conexões ou válvulas, são locais prováveis para ocorrer a formação de clatratos desde que haja as condições básicas da sua formação. Se a temperatura no interior do equipamento ou do tubo for inferior à de formação do clatrato, cristais começar-se-ão a formar e ficam acumulados provocando posteriormente a obstrução do equipamento.

Nos últimos anos tem-se verificado uma diversidade de aplicações destas estruturas, como por exemplo, no processamento de gás natural, armazenamento, transporte, e captura de CO_2 em gases industriais, armazenamento de hidrogénio, dessalinização da água, na indústria de refrigeração e ar condicionado, indústria alimentícia, especialmente para a produção de concentrados de frutas. [30, 40, 41]

O clatrato tem uma grande capacidade de armazenamento de gás, em 1m^3 de hidrato temos 0.85 m^3 de água e o resto de gás natural. Deste modo, os clatratos podem ser uma nova fonte de energia, pois existem em grandes quantidades, como se pode observar na Figura 5, são facilmente convertidos em combustível líquido e menos poluidores que os combustíveis fósseis.



Figura 5: Presenças conhecidas de hidratos de gás no mundo.[42]

A captura de CO_2 de gases industriais em clatratos pode revelar-se uma solução para reduzir as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera sem aumentar significativamente os custos. Estudos já confirmaram que seria possível recuperar mais de 99% de CO_2 do gás de combustão através de três andares de equilíbrio.[43]

A adição de diferentes compostos químicos ao sistema altera a formação dos clatratos, podendo estes ser distinguidos em promotores ou inibidores para a formação dos clatratos. Inibidores orgânicos, tais como metanol, etilenoglicol e soluções de eletrólitos, inibidores cinéticos, como polímeros solúveis em água e os anti-aglomerantes, que são basicamente polímeros e surfatantes. Os inibidores têm como finalidade combinarem-se com a água livre e assim o clatrato não se forma ou então favorecem a sua destruição.[37]

Os promotores da formação dos clatratos de gás podem ser distinguidos em dois tipos; os que não alteram o arranjo das moléculas de água no cristal, como por exemplo, o tetrahidrofurano (THF), surfatantes aniônicos e não aniônicos, ciclopentano, acetona, entre outros; e os que provocam alterações na sua estrutura, como os sais de tretra-n-butilamónio $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]$. O segundo grupo de aditivos promotores referidos acima são menos prejudiciais para o meio ambiente. Com estes promotores, parte da estrutura do clatrato é

quebrada de forma a aprisionar uma molécula grande de aditivo, e consequentemente aumentar a sua capacidade de armazenamento.[4]

Os surfatantes conseguem modificar a tensão superficial da solução, tanto os aniônicos, os catiónicos e os não-iônicos. Quando a concentração de surfatante atinge a concentração micelar crítica formam-se micelas, que consistem em moléculas de surfatante associadas. A presença das micelas contendo hidrocarbonetos dissolvidos pode explicar o fenómeno da formação dos clatratos, como se pode ver na Figura 6.[10]

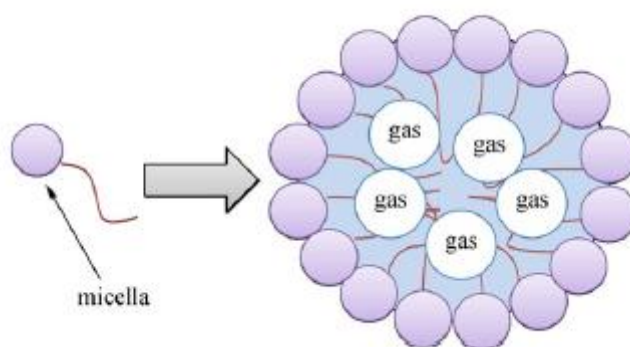


Figura 6: Princípio do surfatante micelar para aumentar a formação de clatratos. [36]

Os aditivos ajudam também a assegurar uma redução do fluxo e a reduzir fenómenos de aglomeração, como o brometo de amónia quaternário. Um dos fatores que afeta o desempenho dos aditivos é a área interfacial líquido-gás.

1.3.1. Clatratos de Metano

Os clatratos de metano apresentam uma estrutura do tipo I e podem ser armazenados à pressão atmosférica, contudo começam-se a dissociar nestas condições. Estes clatratos são vistos como uma potencial fonte de hidrocarbonetos. Os clatratos de gás natural apresentam um grande potencial como uma fonte adicional de gás natural, embora não se encontrem comercializados devido às dificuldades na sua exploração.[44]

A sua capacidade de armazenamento a baixas pressões está relacionada com o fenómeno de auto-preservação, quando se dá a formação de uma camada de gelo que impede a sua dissociação. Porém ainda é um processo que se encontra em estudo. Uma característica também importante na preservação do clatrato de gás de metano é o diâmetro

das partículas, pois partículas maiores são preservadas durante mais tempo. Para partículas maiores a temperatura de dissociação é superior.[45]

Os principais problemas para o metano são a sua baixa taxa de formação e a sua capacidade de armazenamento, contudo isso pode ser resolvido através da adição de aditivos, e aperfeiçoando também a agitação. Os seus problemas de armazenamento e transporte estão relacionados essencialmente com a respetiva baixa temperatura de ebulição.

Os surfatantes são uma espécie de aditivos utilizados para promover a formação do clatrato de gás de metano, podem ser aniónicos, catiónicos ou não-iónicos. Como por exemplo, APG (Alquilpoliglicosídeo) e DPG (Dipropileno glicol) não-iónicos, e SDS (Dodecil Sulfato de Sódio) e SDBS (Dodecil benzeno sulfonato de sódio) aniónicos. A partir da sua adição é possível diminuir o tempo de processamento dos clatratos e aumentar as capacidades de armazenamento. Pois estes aditivos permitem formar micelas com água e assim aumentara interface água-gás.[36] O efeito dos surfatantes não-iónicos é menos pronunciado na capacidade de armazenamento comparado com os surfatantes aniónicos.[36]

Através da Figura 7 podemos comparar a formação de clatratos de metano com e sem adição de SDS. Às concentrações de 300, 500 e 1000ppm, a adição de SDS aumenta a taxa de formação de clatratos.

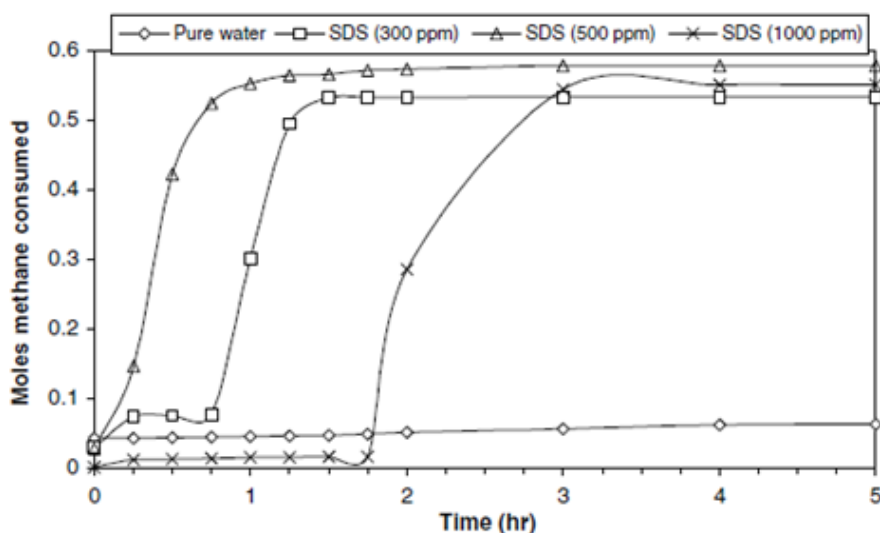


Figura 7: Formação de clatratos de metano com e sem adição de SDS.[46]

Também alguns haletos solúveis em água, como o brometo de tetrabutil amônio (TBAB), o fluoreto de amônio tetrabutil (TBAF), o cloreto de tetrabutil amônio (TBAC) e alguns halogenados, o brometo de tetrabutílfosfonio (TBPB) já foram utilizados como promotores para a formação dos clatratos de metano. [40]

1.3.2. Clatratos de Dióxido de Carbono

Os clatratos de CO₂ dissociam-se num intervalo de temperatura de 250 a 268 K e apresentam uma estrutura do tipo I.[39]

Estes clatratos apresentam uma boa capacidade de transporte e armazenamento, e como são fáceis de se formar têm sido utilizados em diversas aplicações, tal como produtos alimentares.[39, 40] A dissociação dos clatratos de dióxido de carbono depende essencialmente de três fatores, tamanho das partículas, fração mássica inicial do clatrato e temperatura de preservação. Partículas de diâmetro superior apresentam uma maior estabilidade.[39, 40]

Tal como nos clatratos de metano, também nos de dióxido de carbono são adicionados alguns aditivos de forma a promover a sua formação. Como o TBAB (brometo de tetra-n-butilamónio), TBAF (fluoreto de tetra-(n-butil)amónio), TBAC (cloreto de tetra-n-butilamonio) e TBPB (perbenzoato de terbutilo).

O tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio foi identificado como um inibidor da formação dos clatratos de CO₂. Estudos indicam que os líquidos iônicos baseados no catião imidazólio atuam como inibidores não só na formação dos clatratos como também da cinética da nucleação.[40]

O aditivo THF apesar de ser eficiente apresentam alguns problemas, nomeadamente a temperatura para efetuar a separação tem de ser muito baixa (0.6 °C), é perigoso para o meio ambiente e prejudicial para a saúde humana, e a sua taxa de formação é bastante lenta.

Atualmente o TBAB e o TBAF têm despertado muita atenção como aditivos, uma vez que são muito eficientes na separação.[40]

1.4. Captura do Dióxido de Carbono

Os estudos do tratamento das emissões de CO_2 têm recebido grande atenção, uma vez que implicam mudanças climáticas. Para reduzir os requisitos de energia e transformar o processo de captação de CO_2 num processo mais económico, tipicamente são consideradas três hipóteses: a conservação de energia, aumentando a eficiência energética das centrais elétricas; gestão dos resíduos de CO_2 , desenvolvendo técnicas para captura e armazenamento geológico; ou substituição de combustíveis com alto teor de CO_2 (carvão, petróleo) por combustíveis com baixo teor de carbono hidrogenado (como o gás natural).[47]

Existem já tecnologias de captura e armazenamento de CO_2 bastante promissoras. O dióxido de carbono pode ser capturado antes ou depois da combustão. Antes da combustão o dióxido de carbono é removido do combustível antes desta etapa, como se pode ver na Figura 8. Quando é capturado após a combustão, o CO_2 é capturado dos gases resultantes da combustão, tal como representado na Figura 9. Geralmente os processos utilizados envolvem membranas e tecnologias de separação de ar (fazendo combustão de oxigénio puro).[48]

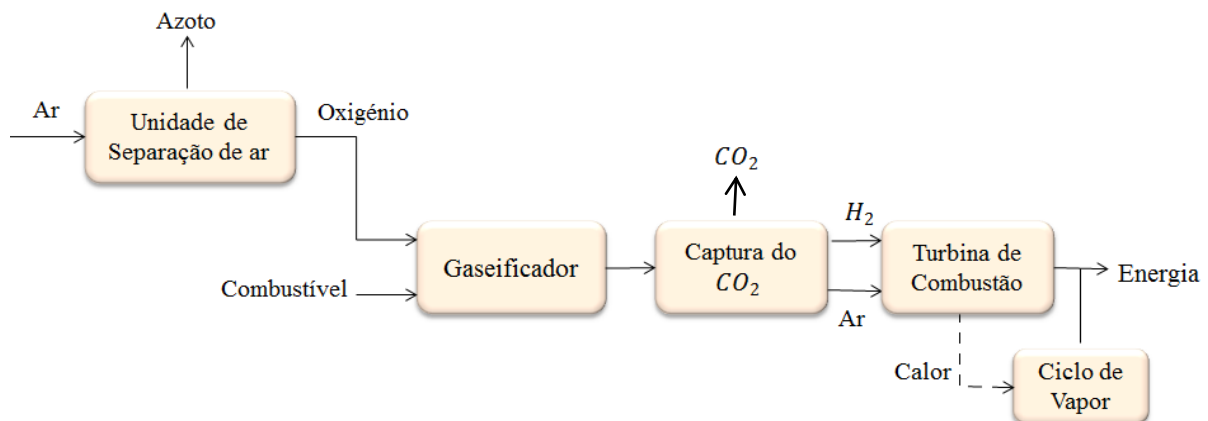


Figura 8: Diagrama ilustrativo da captura de CO_2 antes do processo de combustão. Adaptado de [2].

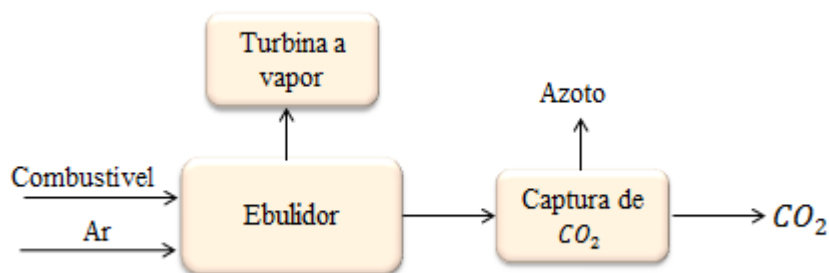


Figura 9: Diagrama ilustrativo da captura de CO₂ após do processo combustão. Adaptado de [2].

O método tradicional da captura de CO₂ é a absorção química com soluções aquosas de amina, que tem algumas vantagens como o baixo custo, boa reatividade e alta capacidade. No entanto, este processo tem vários problemas associados aos solventes orgânicos, como a perda de aminas voláteis e um grande consumo de energia. [48]

Processos como membranas de separação e peneiros moleculares são também consideradas opções alternativas para a remoção do CO₂, porém estes são pouco eficientes energeticamente e ainda mais caros do que a absorção.


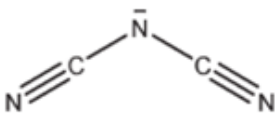


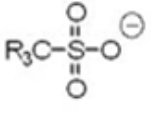
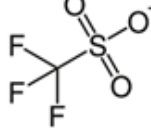
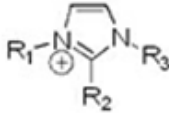
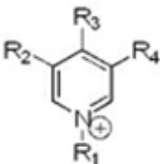
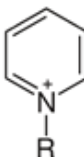
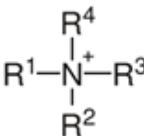
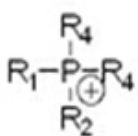
Os líquidos iônicos têm vindo a ser vistos como potenciais solventes para a captura de dióxido de carbono, como tal é essencial estudar a absorção do CO₂ nestes compostos.[49]

1.5. Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos são uma nova classe de compostos que desde meados de 1990 têm ganho grande importância tanto no meio académico como industrial.

São sais no estado líquido à temperatura ambiente constituídos por um catião orgânico geralmente bastante volumoso e um anião que pode ser de natureza orgânica ou inorgânica.[10] As suas propriedades são controladas pela seleção do anião e do catião. Na Tabela 2 estão representadas as estruturas de alguns aniões e catiões comuns.

Tabela 2: Estruturas de aniões e catiões mais comuns.

Aniões				
				
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
				
				(6)
Catiões				
				
(7)	(8)	(9)	(10)	(11)

Legenda: (1)-Hexafluorofosfato; (2)- Dicianamida; (3)- Cloro; (4)- Bromo; (5)- Metanossulfunato; (6)- Trifluorometanosulfonato; (7)- Imidazólio; (8)- Piridínio; (9) Haleto; (10)- Amônia; (11)- Fosfônio.

Devido às suas propriedades físico-químicas únicas, nomeadamente a sua pressão de vapor desprezável, eles são designados como “solventes verdes”, podendo ser vistos como substitutos dos solventes orgânicos convencionais. Quando comparados com solventes orgânicos convencionais, os líquidos iônicos apresentam diversas vantagens como, pressão de vapor desprezável, baixo ponto de fusão (<100 °C) podendo alguns no estado líquido em gamas de temperatura superiores a 300 °C; densidade superior à da água para a maioria dos líquidos iônicos; acidez de Lewis/Brønsted variável podendo ser ajustada variando o anião ou variando as cadeias alquílicas do catião; elevada estabilidade eletroquímica, boa condutividade elétrica, elevada capacidade de solvatação, a maioria apresenta também grande mobilidade iônica e excelente estabilidade térmica.[50]

Os líquidos iônicos têm mostrado perspectivas cada vez mais promissoras em diversas áreas de síntese, catálise/biocatálise, ciência dos materiais, eletroquímica e em tecnologias de separação, tanto a nível laboratorial como à escala industrial.[51] Com os desenvolvimentos dos processos industriais e das aplicações comerciais existe a

necessidade sistemática de obter conhecimento acerca das propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos, pois é com base nessas propriedades que se escolhe o composto apropriado para determinada aplicação bem como o correto dimensionamento de equipamentos industriais.

2. Equipamento experimental

2.1. Descrição da célula de alta pressão

Para a realização da parte experimental foi utilizada uma célula de alta pressão adquirida recentemente. No laboratório do grupo de investigação já existia uma célula muito semelhante, mostrada na Figura 10, com o mesmo método de funcionamento e também com especificações semelhantes.

A nova célula de alta pressão é feita em hastelloy e consiste num cilindro oco fechado numa das extremidades por um êmbolo móvel e na outra por uma janela de safira. Esta janela de safira, juntamente com uma segunda janela posicionada na parede lateral pela qual se ilumina o interior da célula recorrendo a uma fibra ótica, permite ao operador acompanhar o comportamento da mistura em estudo em função da temperatura e pressão. A posição ortogonal de ambas as janelas de safira permite minimizar reflexões parasitas, melhorando assim a deteção de mudanças de fase.[14, 52-55]

Uma câmara de vídeo acoplada a um endoscópio, posicionada na janela de safira do topo, permite a visualização das transições de fases da mistura. Por sua vez, um multímetro da Agilent, modelo 34970A, adquire os sinais dos sensores de temperatura e de pressão do sistema em tempo real e envia-os para o computador, onde o operador recorrendo a um software em LabviewTM, desenvolvido pelo grupo, acompanha as alterações de fase da mistura juntamente com as variações de pressão e temperatura.

De forma a homogeneizar a mistura utiliza-se uma pequena barra magnética colocada no interior da célula e uma placa magnética externa.

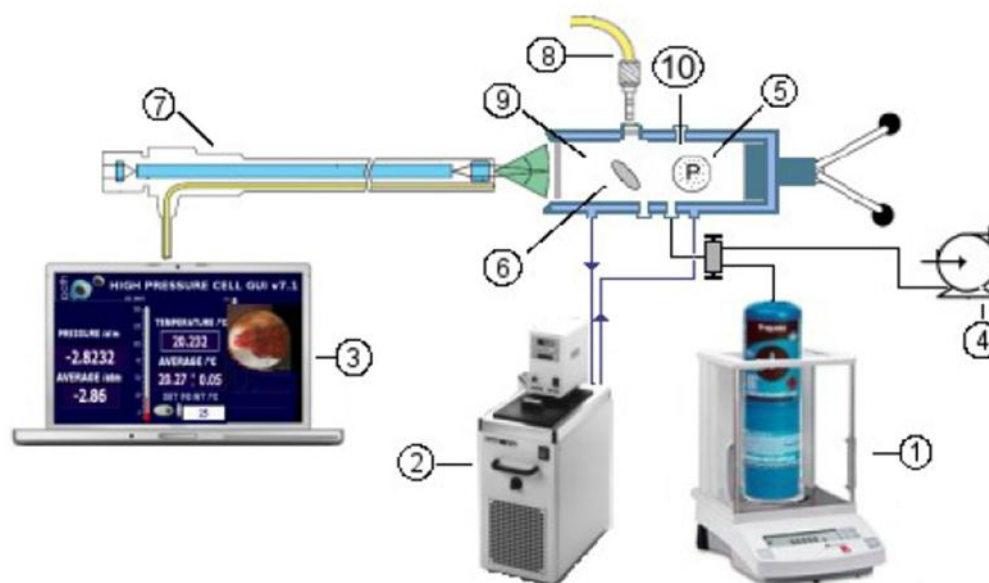


Figura 10: Legenda do esquema: 1- Balança analítica (Sartorius LA200P); 2- Banho termorregulado (Julabo MC); 3- Computador onde se recebe as imagens obtidas pela câmara de vídeo; 4- Bomba de vácuo; 5- Sensor de pressão; 6- Barra magnética; 7- Câmara de vídeo; 8- Fibra ótica; 9- Volume variável do interior da célula; 10- Termômetro.[52]

O volume interior máximo da célula é de 30 cm^3 e o mínimo é de 8 cm^3 . [25] Esta variação do volume permite uma boa homogeneização da mistura, com uma boa movimentação do agitador magnético, como o estudo de uma gama alargada de concentrações.

A temperatura da célula é mantida constante usando um banho termorregulado (modelo JULABO), Figura 11, com três linhas de fluxo ligadas diretamente à célula e que permite uma estabilidade da temperatura de $\pm 0.01 \text{ K}$. A temperatura da mistura é medida por uma sonda de alta precisão, modelo PN 5207, colocada no interior da célula junto à mistura e com uma incerteza de 0.01 K .



Figura 11: Banho termorregulado (Modelo Julabo), balança (Modelo Sartorius LA200P) de alta precisão e garrafa de gás feita de um compósito de baixo peso.

A pressão é medida com um sensor de pressão da Kulite, modelo HEM 375, que se encontra no interior da célula, em contacto com a amostra, de modo a reduzir volumes mortos e minimizando assim possíveis erros, devido ao uso de fluidos de compressão. O sensor de pressão foi previamente calibrado e certificado por um laboratório independente e com acreditação IPAC segundo o padrão EN 837-1 e com precisão superior a 0.2%.

O facto de esta célula ser de hastelloy, que consiste numa liga de metais rica em níquel, permite medir sistemas mais corrosivos, além disso com o aumento da temperatura não sofre tanto variações de volume.

2.2. Determinação da pressão de equilíbrio

As misturas são preparadas no interior da célula. Inicialmente pesa-se uma quantidade exata de líquido iónico usando uma balança (Sartorius LA200P) de elevada precisão com um erro de 10^{-4} g. De modo a evitar qualquer interferência dos gases atmosféricos, durante a manipulação do líquido iónico, a célula é mantida sob vácuo durante a noite enquanto se agita a uma temperatura constante de 353K. [14, 26, 52, 55-58] Após isso é introduzida a quantidade de gás desejada, que é pesada na balança descrita anteriormente, de acordo com a composição de gás que se pretende medir.[21] Os gases encontram-se numa garrafa própria para gases feita de um compósito de baixa densidade e são introduzidos sob pressão na célula recorrendo a um tubo capilar flexível de PEEK para alta pressão.

A linha dos gases é o meio responsável pela ligação dos gases desde a garrafa contendo o gás até ao interior da célula, como se pode ver na Figura 12. Na linha existe um sensor (Swagelok) que permite acompanhar a pressão do gás na linha e relaciona-lo com a pressão no interior da célula. Isto é, para controlar a quantidade de gás que é introduzida na célula e garantir que no interior da célula a pressão seja sempre inferior à pressão da linha, fazendo com que o gás se mova para o interior do equipamento de uma forma controlada, permitindo assim adicionar quantidades de gás próximas das pretendidas para obter a composição da mistura desejada.

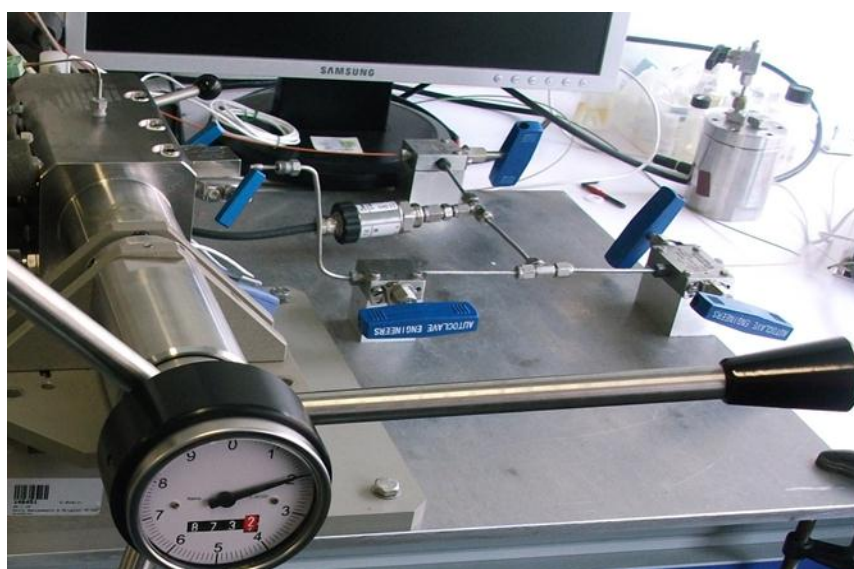


Figura 12: Célula de alta pressão e a linha de gás.

Conhecendo as massas exatas de gás e de líquido iónico inseridas na célula é possível calcular a composição da mistura.

Quando a temperatura se encontra constante, e partindo de um sistema monofásico, diminui-se a pressão do sistema até provocar a separação de fases. Uma vez promovida a separação de fases vai-se aumentando a pressão lentamente e em pequenos patamares para obter a pressão mínima à qual o gás solubiliza no líquido iónico, formando uma única fase. A pressão à qual as ultimas bolhas de gás se dissolvem é definida como pressão de equilíbrio para uma temperatura fixa.[40, 52, 55]

A pureza dos líquidos iónicos é verificada com a análise RMN no início e no final do estudo para confirmar que não existe nenhuma degradação durante a medição.

2.3. Problemas e vantagens encontrados em relação à célula antiga

Este equipamento é constituído por uma liga de metais rica em níquel (Hastelloy®), como foi referenciado no ponto 2.1., que consiste numa mistura de metais, essencialmente níquel, o que o torna mais resistente a sistemas corrosivos. Daí ter sido possível estudar outros sistemas, como clatratos de gás de metano, que a anterior não permitia, uma vez que é feita em aço inoxidável. A parte experimental da formação dos clatratos de gás não foi concluída devido a ser um processo muito demorado. A célula permite estudar sistemas para pressões até 700bar e temperaturas de 293 até 363K.

Esta nova célula inclui também um conta-voltas, que quando calibrado pode ser relacionado com o volume da célula, isto é, de acordo com o número de voltas podemos saber o volume interior da célula e assim diminuir o número de graus de liberdade do sistema.

Durante a montagem e testes prévios do equipamento verificou-se que a estrutura do encaixe da janela de safira de topo era diferente do existente na célula de aço inoxidável e que continha um espaço morto, exemplificado na Figura 13 pelo ponto (1), o que poderia provocar uma acumulação do gás nesse espaço vazio e consequentemente influenciar a determinação da pressão de equilíbrio correta. Esse espaço vazio deve-se ao fato já janela de safira por questões de segurança não entrar em contacto direto com o metal, para tal usam-se uns batentes, e são esses batentes que criam o espaço vazio. No entanto, verificou-se que mesmo que o gás se posicione inicialmente nesse espaço vazio é possível dissolvê-lo por completo. Uma vez que durante o processo de medição descrito acima a separação de fases promovida resulta numa dispersão do gás no líquido, sem que haja acumulação e agrupamento do mesmo, seria possível usar a célula mesmo com o problema detetado. Deste modo testou-se/validou-se a célula com o sistema $\text{CO}_2 + [\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$, previamente medido.[59] Este estudo comprovou a viabilidade de usar esta célula nova para o estudo de gás + LIs.

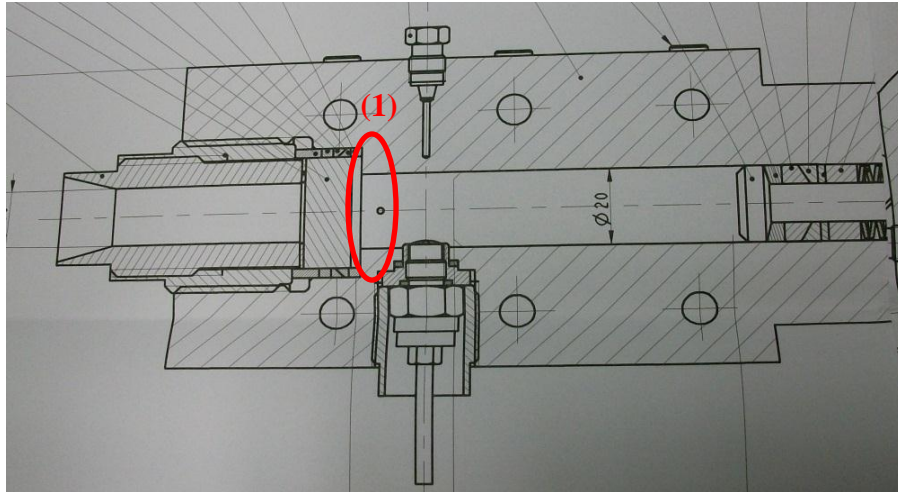


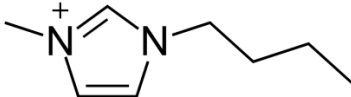
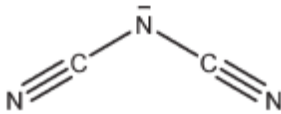
Figura 13: Esquema do interior da célula, onde está representado o espaço morto (1).

3. Materiais

3.1. Líquido iônico

Neste estudo foi utilizado o líquido iônico Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio, $[C_4mim][N(CN)_2]$, apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Estrutura química do líquido iônico estudado. [60]

Espécie Iônica	Catão/ Anião	Estrutura iônica
1-Butil-3Metilimidazólio	$[C_4mim]^+$	
Dicianamida	$[N(CN)_2]^-$	

O $[C_4mim][N(CN)_2]$ foi adquirido à Io.li.tec com um grau de pureza superior a 98% .

As propriedades físicas dos líquidos iônicos podem ser influenciadas pelo teor de água, como por exemplo, diminuir a solubilidade dos gases nestes, diminuir a viscosidade, influenciar a sua densidade, alterar a sua tensão superficial. Um baixo teor de água contribui para uma diminuição da tensão superficial dos líquidos iônicos, esta característica é mais proeminente para líquidos iônicos menos hidrofóbicos.[61-63]

Existem estudos que indicam que pequenas quantidades de água dissolvidas no hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio podem reduzir até 77% a solubilidade do CO_2 . [20] Posteriormente, Fu et al.[64] num estudo mais detalhado mostraram uma influência menos pronunciada do teor de água para o mesmo líquido iônico.

Como a água é um aceitador de prótons ativo pode provocar a dissociação de um ácido num líquido iônico neutro. Do mesmo modo, num líquido iônico neutro o estado de uma base é também alterado pela presença da água, sendo que nos líquidos iônicos básicos a água será pelo menos dissociada em parte produzindo OH^- . [65]

Deste modo, torna-se assim importante implementar processos de purificação antes da determinação das propriedades dos LIs.

De forma a eliminar para valores desprezáveis tanto a água como possíveis solventes, os líquidos iônicos foram sujeitos a agitação, temperatura moderada (303 K) e

alto vácuo (10^{-4} Pa) por um período nunca inferior a 48 horas. O conteúdo final de água é determinado usando um titulador coulométrico de Karl Fisher da Metrohm, modelo 831, indicando uma fração mássica de água de 28×10^{-6} para o $[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$. A pureza final do LI é verificada por RMN de ^{13}C e ^1H .

3.2. Gases

O dióxido de carbono (CO_2) foi adquirido à AirLiquid com pureza superior a 99.998%. O azoto (N_2) e o óxido nitroso (N_2O) foram adquiridos à Praixair com purezas superiores a 99.998%.

4. Equilíbrio líquido-vapor e alta pressão

4.1. Equilíbrio de Fases do CO₂ em Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio

Foi estudado o equilíbrio de fases do dióxido de carbono em [C₄mim][N(CN)₂] numa gama de temperaturas desde 293 até 363 K, com as frações molares a variar desde 0.1 até 0.5, e num intervalo de pressão de 0.954 até 16 MPa. Este sistema foi utilizado para validar a célula de alta pressão, uma vez que este já tinha sido medido anteriormente pelo grupo.[59]

Na Figura 14 estão representados os dados experimentais obtidos neste estudo e os dados da literatura que já tinham sido medidos, por forma a poder obter uma comparação.

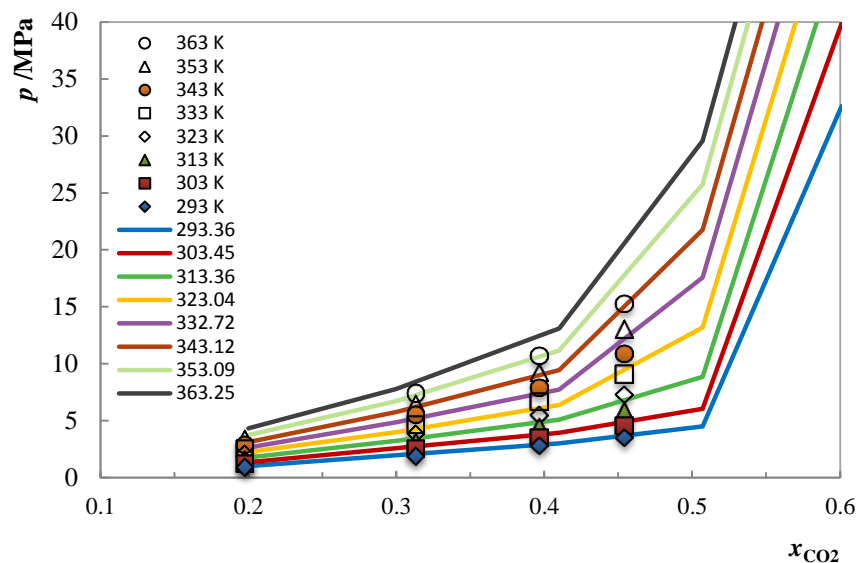


Figura 14: Pressão em função da composição para cada temperatura, para o sistema CO₂+ [C₄mim][N(CN)₂]. As linhas a cheio representam os dados da literatura.[59]

A partir da análise da Figura 14 verifica-se que não existem desvios significativos entre os dados experimentais e os da literatura, demonstrando assim que a célula permite medir os sistemas em estudo, mesmo apresentando os problemas descritos anteriormente. Verifica-se ainda que para as temperaturas mais baixas os dados experimentais são mais concordantes com os dados da literatura. No entanto os desvios observados para as temperaturas mais altas não são significativos, validando assim a célula. No entanto estes desvios devem-se ao fato desta célula, ao ser construída em hastelloy, não sofrer tanta variação de volume com o aumento da temperatura, quanto comparada com a célula de aço inoxidável, e assim aplicar uma menor influência sobre o sensor de pressão.

Tal como os sistemas descritos na literatura[14, 59, 66], o aumento da temperatura e da concentração do CO_2 conduz a um aumento da pressão de equilíbrio, sendo que as pressões de equilíbrio inicialmente aumentam gradualmente, para composições de CO_2 baixas, e rapidamente para composições altas de CO_2 , como se pode ver na Figura 15.

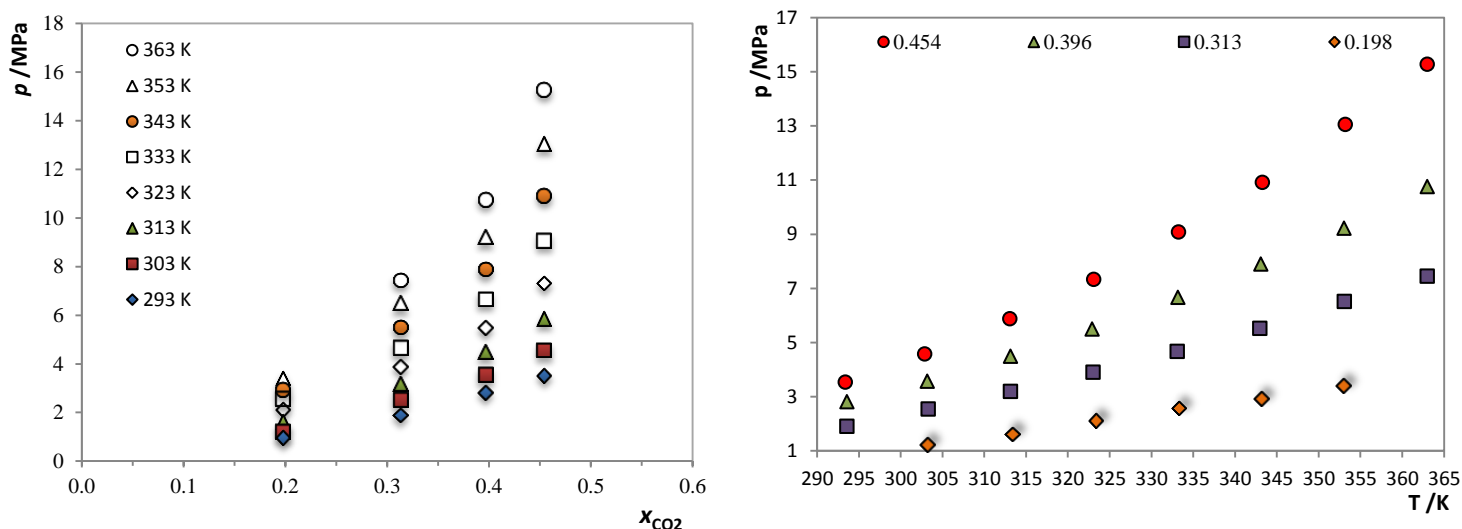


Figura 15: Digrama da pressão em função da temperatura e em função da composição para o sistema $\text{CO}_2 + [\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$.

Anderson et al.[50] relatam um comportamento do CO_2 no líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilpiridínio, e explicam que a diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura deve-se a um valor negativo da variação da entalpia (ΔH). Pois uma vez que a variação da entalpia é negativa o processo é exotérmico. Segundo o princípio de Le Chatelier quando se aumenta a temperatura a um processo exotérmico existe o deslocamento do equilíbrio para a esquerda, favorecendo o aumento da concentração de CO_2 gasoso, fazendo com que a solubilidade diminua com o aumento da temperatura.[67]

4.2. Equilíbrio de Fases do N_2 em Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio

O equilíbrio de fases dos sistema do N_2 com $[C_4mim][N(CN)_2]$ foi medido numa gama de temperaturas de [293 - 363] K, com a composição do N_2 a variar desde 0.018 até 0.085 e num intervalo de pressão de 5 até 70 MPa.

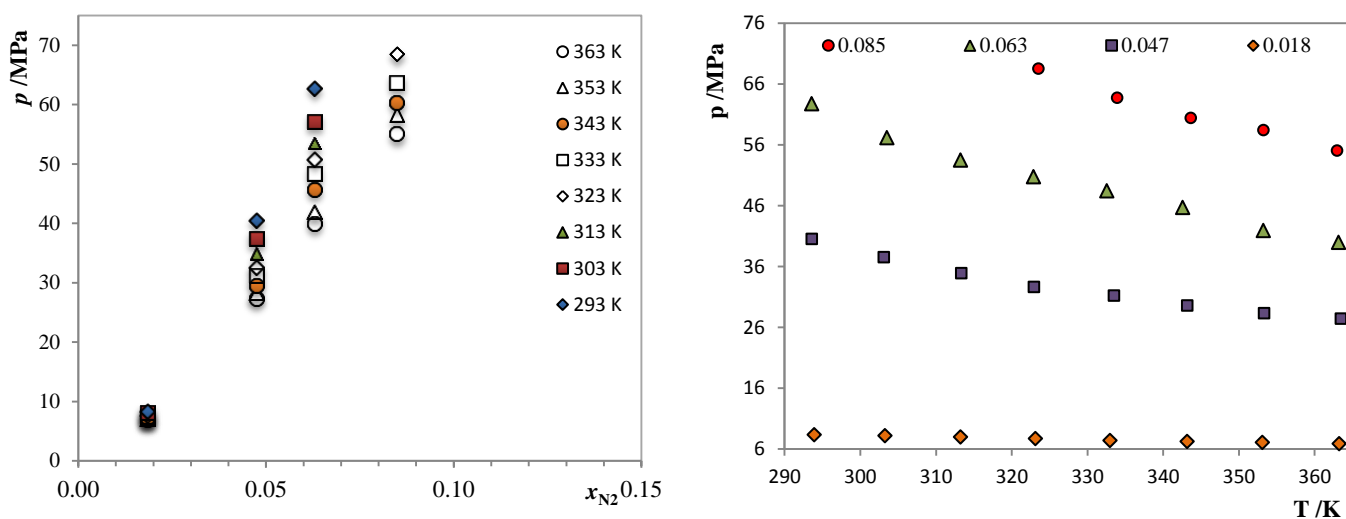


Figura 16: Digrama da pressão em função da temperatura e da composição para o sistema $N_2 + [C_4mim][N(CN)_2]$.

Este sistema apresenta um comportamento diferente em comparação com os outros medidos, pois com o aumento da temperatura a pressão de equilíbrio diminui, e consequentemente aumenta a solubilidade do gás no líquido iónico, como se pode ver pela representação dos dados experimentais na Figura 16. Uma possível explicação pode ser por estes sistemas estarem a ser medidos a pressões e temperaturas muito superiores a pressão e temperatura crítica do gás.

Kumelan et al.[68] reportam um comportamento semelhante a este para o sistema de hidrogénio em bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio ($[C_6mim][NTf_2]$). Existem também estudos que mostram um comportamento similar quando se solubiliza metano em Metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[C_4mim][CH_3SO_3]$), e em que os autores justificam este comportamento com base numa possível mudança de sinal da entalpia da solução de positiva para negativa.[54]

De acordo com dados disponíveis na literatura[50], os autores salientam que o N_2 apresenta uma baixa solubilidade em quase todos os solventes, e o LI aqui estudado também apresenta uma baixa capacidade de sorção deste gás.

4.3. Equilíbrio de Fases do N_2O em Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio

A medição do sistema $N_2O + [C_4mim][N(CN)_2]$ foi efetuado num intervalo de temperaturas desde 293 até 363K, no intervalo de composições do N_2O de 0.02 até 0.4 e pressões de 0.2 até 12MPa.

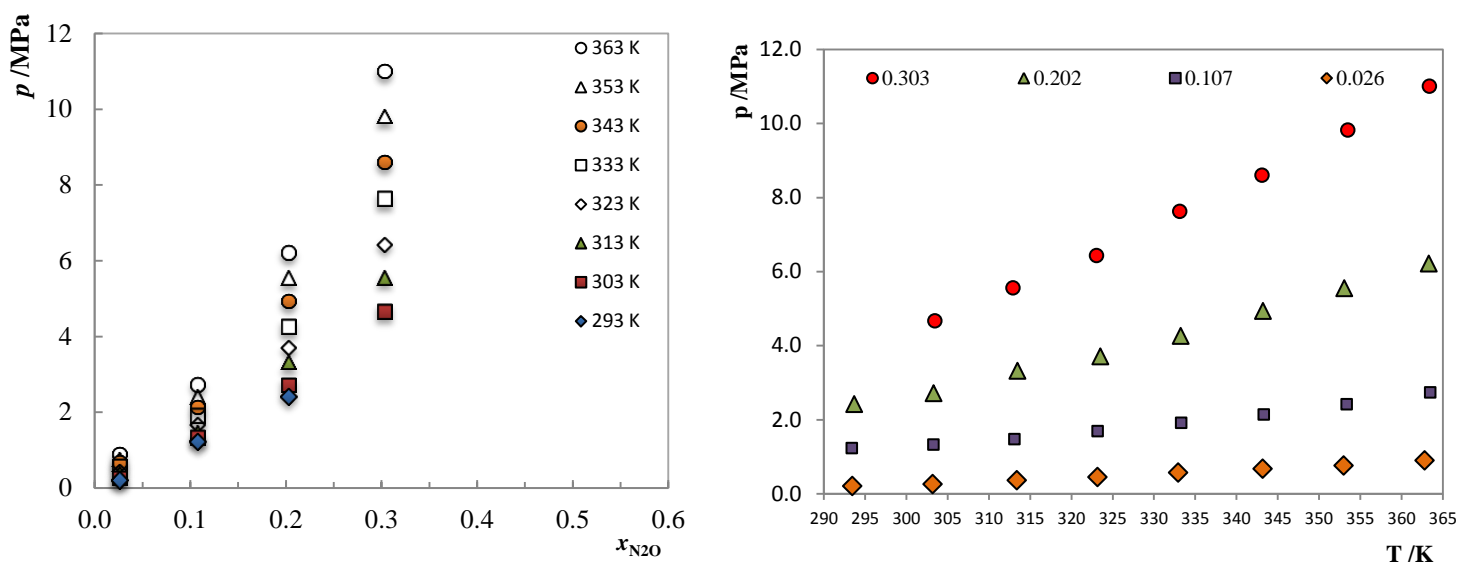


Figura 17: Digrama da pressão em função da temperatura e da composição para o sistema $N_2O + [C_4mim][N(CN)_2]$.

Através da análise da Figura 17 verifica-se um comportamento semelhante ao observado para sistemas com CO_2 , com o aumento da temperatura a levar ao aumento da pressão de equilíbrio e a solubilidade do gás no solvente a diminuir. Também neste caso a pressão de equilíbrio aumenta com o aumento da concentração do N_2O .

Este sistema em relação ao do CO_2 apresenta uma solubilidade ligeiramente inferior, pois quando se compara para uma mesma composição e temperatura a pressão de equilíbrio do N_2O é superior à do CO_2 .

Revelli et al.[69] afirmam que o N_2O é muito solúvel a baixas pressões, mas a solubilidade diminui drasticamente a altas pressões.

4.4. Seletividades

De modo a verificar se o líquido iónico apresenta potencial para separar gases de interesse numa mistura, calcularam-se as seletividades CO_2/N_2 e N_2O/N_2 .

A solubilidade de um gás num líquido é geralmente descrita pela Lei de Henry, apresentada na Equação (1).

$$P = H x \quad (1)$$

Onde P (Pa) representa a pressão do gás, H (Pa) a constante de Henry e x corresponde à fração de gás dissolvido no líquido. Como a constante de Henry é inversamente proporcional à solubilidade, uma constante de Henry pequena indica grande solubilidade do gás.

A seletividade é determinada a partir da diferença de solubilidades entre gases. A razão entre as constantes de Henry (H) dos dois gases fornece o valor da seletividade (α_{ij}) num dado solvente, como se pode ver na equação:

$$\alpha_{ij} = \frac{H_j}{H_i} \quad (2)$$

A partir do cálculo da seletividade podemos analisar o potencial de separação, pois podemos ter um composto com elevada solubilidade para o CO_2 e para o N_2 e ter uma seletividade mais baixa do que um outro composto que tem solubilidades baixas para ambos os gases. Uma seletividade maior indica mais fácil separação do componente i do j . A constante de Henry (H) mostra a quantidade de gás existente dissolvido no líquido a temperatura constante.[59] As constantes de Henry para o dióxido de carbono, óxido nitroso e para o azoto foram obtidas a partir da Equação (3), x representa a fração molar de gás dissolvido no líquido e f_i a fugacidade do gás na fase líquida.[59]

$$H_{12}(T, P) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_1} \quad (3)$$

Com a temperatura (T) em Kelvin e a pressão (P) em MPa.

Na Figura 18 estão representados os dados experimentais do N_2 , da pressão em função da composição, para aproximar um polinômio. Posteriormente calcula-se a primeira derivada da equação obtida e calcula-se a constante de Henry a partir da equação (3). Os dados experimentais estão no Anexo A. Para os restantes gases os gráficos estão representados no Anexo B.

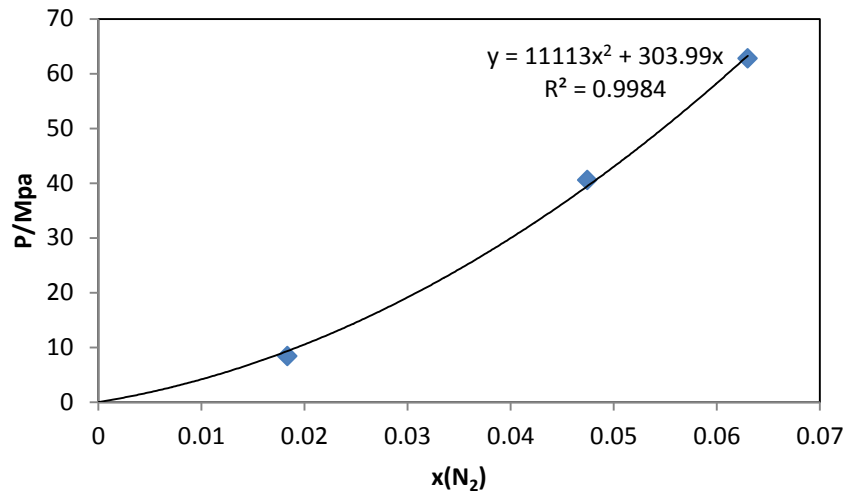


Figura 18: Gráfico da pressão em função da composição do N_2 para a temperatura de 293 K.

Tabela 4: Seletividade do CO_2/N_2 e do N_2O/N_2 .

	Seletividade
CO_2/N_2	74.9
N_2O/N_2	29.9

A alta solubilidade do CO_2 em relação ao N_2 mostra que o líquido iônico é capaz de separar ambos os gases mas apresenta uma capacidade de separação superior para o CO_2 .

Estes resultados vêm confirmar o que já era esperado, pois geralmente gases como o CO_2 e o N_2O têm alta solubilidade em líquidos iônicos, enquanto que gases como o N_2 e o CH_4 apresentam baixa solubilidade.[70]

Tabela 5: Seletividade do CO₂, N₂O, N₂ em outros LIs à temperatura ambiente.

	CO ₂ /N ₂	N ₂ O/N ₂
[C₄mim][N(CN)₂]	74.9	29.9
[C ₆ mpy][NTf ₂] [36]	103.4	-
[C ₄ mim][eFAP][71]	9.7	10.2
[C ₂ mim][BF ₄] [72]	44	-
[C ₂ mim][N(CN) ₂] [72]	57	-
[C ₂ mim][CF ₃ SO ₃][72]	40.5	-
[C ₂ mim][NTf ₂] [72]	23	-
[C ₆ mim][NTf ₂] [72]	15	-
[C ₄ mim][BETI] [72]	16.7	-
[P ₍₁₄₎₆₆₆][N(CN) ₂] [73]	14	-
[P ₍₁₄₎₆₆₆][NTf ₂] [73]	11	-
[P ₂₄₄₄][DEP] [73]	15	-
[P ₍₁₄₎₄₄₄][DBS] [73]	16	-
[C ₄ mim][PF ₆] [74]	26	-
[C ₂ mim][NTf ₂] [74]	24	-

Legenda: [C₆mpy][NTf₂] – bis(trifluormetilsulfonil)amida de 1-hexil-3-metilpiridínio; [C₄mim][eFAP] – tri(pentafluoretil)trifluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio; [C₂mim][BF₄] – tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio; [C₂mim][N(CN)₂] – Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazólio; [C₂mim][CF₃SO₃] – trifluormetanosulfato de 1-etil-3-metilimidazólio; [C₂mim][NTf₂] – bis(trifluormetilsulfonil)amida de 1-etil-3-metilimidazólio; [C₆mim][NTf₂] – bis(trifluormetilsulfonil)amida de 1-hexil-3-metilimidazólio; [C₄mim][BETI] – bis(perfluoretil(sulfonil))amida de 1-butil-3-metilimidazóli; [P₍₁₄₎₆₆₆][N(CN)₂] – Dicianamida de trihexil(tetradecil)fosfônio; [P₍₁₄₎₆₆₆][NTf₂] – Bis(trifluormetilsulfonil)amida de trihexil(tetradecil)fosfônio; [P₂₄₄₄][DEP] – dietilfosfato tributil(etil)fosfônio; [P₍₁₄₎₄₄₄][DBS] – dodecilbenzenosulfonato de tributil(tetradecil) fosfônio; [C₄mim][PF₆] – Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio; [C₂mim][NTf₂] – bis(trifluormetilsulfonil)amida de 1-etil-3-metilimidazólio.

Comparando as seletividades dos gases (CO_2 , N_2 e N_2O) obtidas de dados da literatura com as seletividades calculadas com base nos dados experimentais deste trabalho, representadas na primeira linha da Tabela 5, podemos observar que o LI selecionado para efetuar este trabalho apresenta uma seletividade superior em relação à maioria dos LI recolhidos da literatura. Apesar de o $[\text{C}_6\text{mpy}][\text{NTf}_2]$ apresentar uma seletividade superior, este líquido iônico tem a desvantagem de ser mais caro. Como tal, podemos afirmar que o IL em estudo apresenta um elevado potencial para efetuar a separação de CO_2 e N_2O de correntes gasosas.

5. Modelos

A solubilidade do dióxido de carbono em solventes pouco ou não voláteis tem um grande relevo em várias aplicações industriais. A recuperação avançada de petróleo requer o conhecimento da solubilidade do CO₂ em hidrocarbonetos pesados[75]; a purificação de óleos vegetais ou animais ou a extração de compostos de valor acrescentado destes utilizando tecnologias supercríticas está relacionada com a solubilidade de CO₂ nestes óleos e nos ácidos gordos e ésteres que os constituem.[76-78]

Dos possíveis 10⁶ líquidos iônicos capazes de serem sintetizados, poucos são os que estão devidamente caracterizados.[79] Mais, a sua completa caracterização é no mínimo uma tarefa épica se não inatingível. De modo a ultrapassar esta limitação, os investigadores recorrem a modelos capazes de prever as propriedades pretendidas. As equações de estado são utilizadas por vários autores para descrever sistemas com líquidos iônicos, como por exemplo a equação de estado Peng-Robinson[58, 80], Soave Redlich-Kwong[81, 82], SAFT[82-84].

Shiflett et al.[81] usou a equação de Soave Redlich-Kwong para estudar a solubilidade de CO₂ em dois líquidos iônicos, no tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄mim][BF₄]) e no hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄mim][PF₆]) a pressões abaixo de 2 MPa. Contudo, a altas pressões esta equação de estado não consegue prever com a mesma precisão a solubilidade para este tipo de sistemas.

A equação de estado Peng-Robinson foi utilizada por Shariati et al.[57, 58] para modelar o comportamento do sistema binário hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([C₂mim][PF₆]) + fluorofórmio, no entanto esta equação de estado também não foi capaz de descrever com precisão o sistema de CO₂ + [C₂mim][PF₆].

Embora as equações de estado tenham sido utilizadas por alguns autores para modelar os seus dados experimentais, elas apresentam alguns inconvenientes, especialmente devido à falta de informação sobre as propriedades críticas destes compostos, tornando o seu uso limitado a novos sistemas, se não impossíveis quando não existem dados experimentais.[27]

Os modelos preditivos são importantes para correlacionar dados experimentais e extrapolar valores quando não existem dados experimentais. Por sua vez têm a desvantagem de ser uma técnica complexa, de desenvolvimento demorado e que necessita um elevado número de dados experimentais para se tornar robusta e por isso são ainda

métodos pouco comuns. A informação acerca de dados termofísicos de misturas de LIs é muito escassa, tendo em conta a quantidade de informação existente para misturas dos solventes convencionais. Embora os modelos existentes não permitam descrever todas as famílias de LIs alguns são no entanto bastante robustos a descrever algumas famílias de líquidos iónicos.[85]

Além disto, existem também outras equações que já foram utilizadas para descrever a solubilidade de CO₂ em solventes não voláteis. Paul Scovazzo[86] usou a teoria das soluções regulares para descrever a solubilidade de CO₂ em líquidos iónicos à temperatura ambiente, contudo concluíram que não faz uma descrição completa do sistema.

Inicialmente alguns autores defendiam que a elevada solubilidade do CO₂ nos LIs se devia a fortes interações entre o CO₂ e o LI. De facto a molécula de CO₂ tanto pode atuar como aceitador ou doador de eletrões formando complexos EDA (aceitadores e dadores de eletrões). O CO₂ atua como um ácido de Lewis quando está na presença de bases de Lewis como a água, álcoois, cetonas, amidas e aromáticos formando complexos EDA.[87] Análises espectroscópicas evidenciam fortes interações entre o grupo OH e o CO₂, devido aos complexos muito estáveis formados entre o CO₂ com átomos dadores de O com hibridação sp³, e interações ácido-base de Lewis específicas mais fracas entre o CO₂ e o oxigénio do grupo carboxilo dos ésteres.[27]

As interações entre o CO₂ e grupos carbonilo[88-90], grupos éster[91, 92], grupos hidroxilo[93-95], grupos éter[96, 97] e com líquidos iónicos [98-102] foram objetos de estudo de vários autores. Andanson et al.[98] mostraram as interações do CO₂ com os líquidos iónicos, [C₄mim][BF₄], [C₄mim][PF₆], [C₄mim][NTf₂] e [C₄mim][NTf₂]. Kazarian et al.[97] foram os primeiros autores a demonstrar através de análises espectroscópicas que as interações do CO₂ com os aniões [BF₄] e [PF₆] não eram um fator suficiente para justificar a solubilidade do CO₂ em líquidos iónicos.

Seki et al.[99] estudaram as interações de CO₂ com líquidos iónicos baseados nos aniões [BF₄] e [PF₆] e observaram que estas interações são mais fortes do que com o anião [NTf₂], mas mais uma vez também estes autores verificaram que as interações não eram suficientes para fornecer uma explicação acerca da absorção de CO₂. De facto, embora as interações sejam mais fortes para com LIs com o anião [BF₄] e [PF₆], em comparação com o [NTf₂] as solubilidades do CO₂ em LIs baseados no catião imidazólio com o anião [NTf₂⁻] são superiores às medidas para LIs equivalentes mas com os aniões [BF₄] e [PF₆].[99]

Apesar das interações analisadas com as técnicas espectroscópicas terem grande importância para ajudar a compreender o processo de solvatação do CO₂, isto é na solubilidade e difusão em solventes não voláteis, não são suficientes para explicar a solubilidade dos sistemas ou os desvios ao comportamento ideal, descrito pela lei de Raoult.[27, 55, 103]

Carvalho e Coutinho[26] para estudar a não idealidade das soluções de CO₂ em solventes não voláteis, inicialmente calcularam as solubilidades deste gás em álcoois, alcanos, ácidos gordos, líquidos iônicos, PEGs e ésteres de ácidos gordos através da Lei de Raoult. Observando que quando o sistema possui altas concentrações de CO₂ exibe regiões líquido-líquido com fortes desvios à idealidade.

Apesar dos sistemas com álcoois nas análises espectroscópicas apresentarem fortes interações CO₂-OH estes sistemas foram os únicos que apresentaram desvios positivos à idealidade[93-95], o que vem denotar que as interações soluto-solvente não são suficientes para compreender o processo de solvatação. Com a análise dos restantes sistemas os autores verificaram que a não idealidade não resulta apenas das diferenças das interações energéticas das moléculas, que é descrita pela energia livre de Gibbs, mas sim devido a efeitos entrópicos. Isto é, devido ao tamanho das moléculas e das suas diferentes formas. A entropia indica o nível de ordenação que existe na mistura gás/líquido.[27, 54, 103]

Os efeitos entrópicos têm sempre uma contribuição negativa para a não-idealidade. Para analisar os desvios à idealidade os autores usaram o modelo de Flory-Huggins, onde todos os sistemas estudados apresentavam desvios negativos. Verificaram que ao aumentar a diferença de tamanhos entre o CO₂ e o solvente a solubilidade deve aumentar, à medida que aumenta a contribuição entrópica para a solução não ideal.[27]

Um fator influenciável na solubilidade é o comprimento da cadeia alquílica, com o aumento da cadeia alquílica a solubilidade aumenta ligeiramente. Shariati[57] e Aki[104] explicam isto devido à diminuição das densidades de compostos com o aumento da cadeia alquílica leva a um maior volume livre.

Foi assim desenvolvido um modelo por Coutinho e Carvalho[27], representado pela Equação (4), capaz de prever as solubilidades de CO₂ não só válida para líquidos iônicos como também para solventes não voláteis onde é removido o efeito da massa molar do solvente.

$$P(\text{MPa}) = m(\text{mol/Kg}) \times e^{(6.8591 - \frac{2004.3}{T})} \quad (4)$$

Onde P representa a pressão (MPa), m a molalidade (mol/Kg) e T a temperatura (K).

Esta correlação é válida para pressões até aos 5 MPa, para temperaturas que variam desde a temperatura ambiente até 363K e para molalidades até 3 mol_{CO₂}/Kg_{solvente}.

Quando se representa a solubilidade do CO₂ em frações mássicas observa-se uma variação da solubilidade do CO₂ de acordo com o líquido iónico utilizado. Contudo, quando se remove o efeito do peso molecular, isto é, quando se retira a diferença de tamanho entre as moléculas, representando a pressão de equilíbrio em molalidades (moles de CO₂ por Kg de LI), é possível observar que a solubilidade é independente do solvente, expresso na Figura 19.

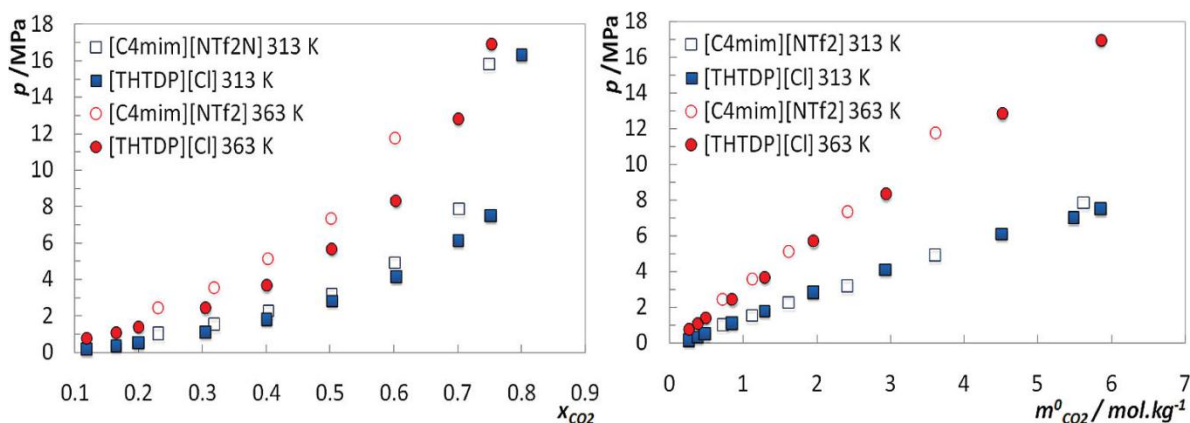


Figura 19: Gráfico representante da pressão em função da fração molar á esquerda e da pressão em função da molalidade á direita a 313 e 363 K.[27]

Quando a correlação foi desenvolvida foi aplicada a um número reduzido de dados experimentais existentes na época, como já foi referido acima, como CO₂ + álcoois, CO₂ + alcanos, CO₂ + ácidos gordos, CO₂ + líquidos iónicos, CO₂ + PEGs e CO₂ + ésteres de ácidos gordos.

Contudo, com o contínuo aumento do número de publicações reportando dados experimentais torna-se importante testar a validade da correlação em novos solventes não voláteis. Deste modo, a correlação foi aplicada a outros sistemas para verificar a sua aplicabilidade não só a novas famílias de LIs mas também a outras famílias de solventes não voláteis, como óleos vegetais, alcanos ou mesmo silicones.

Apesar da sua importância e da existência de novas publicações os dados existentes são escassos e a maioria destes descrevem a zona supercrítica. Como por exemplo, extração de óleo vegetal de girassol com CO₂ supercrítico[105], solubilidade de

triacilgliceróis em CO₂ supercrítico[106], extração de óleo de escaleno com CO₂ supercrítico[107], bem como extrações de outros óleos[108-114]. Também nos alcanos[115] e nos líquidos iônicos[116] acontece a mesma coisa.

Deste modo, investigar a aplicabilidade da correlação proposta por Carvalho e Coutinho para estes sistemas torna-se uma mais-valia.

5.1. Solubilidade de CO₂ em óleos vegetais

Os óleos vegetais refinados são essencialmente misturas de triacilgliceróis. Apresentam propriedades interessantes como a sua baixa volatilidade, entre outras propriedades.[117] Por exemplo, o óleo de coentro tem atividades antibacterianas[118], antioxidantes[119], antidiabéticas[120], anticancerígeno e anti mutagénico[121].

A produção convencional de óleos vegetais consiste numa extração mecânica inicial seguida de uma extração com solventes orgânicos. No final deste processo o óleo bruto obtido é submetido a uma etapa de refinação, onde são removidos os ácidos gordos livres, pigmentos e alguns compostos indesejáveis do óleo. No entanto, esse passo de refinação remove não só os compostos indesejáveis como também alguns desejáveis, como tocoferóis que contém vitamina E, que é um antioxidante natural importante para a estabilidade do óleo.[106] Existe então interesse em efetuar a extração com CO₂, pois para além de ser um processo alternativo para minimizar impactos ambientais, contribuindo para a diminuição da libertação de resíduos tóxicos e produzindo óleos mais saudáveis. Pode ainda ser interessante o facto de tornar estes óleos produtos de valor acrescentado por serem produtos diferentes, uma vez que a necessidade destes produtos está em crescimento.[106]

De modo a colmatar os problemas associados a estas extrações tem-se estudado também a viabilidade de extrair óleos de sementes de plantas a partir de dióxido de carbono supercrítico, por forma a obter óleos com a mesma ou melhor qualidade do que aqueles que são obtidos com a extração a partir de solventes orgânicos. Particularmente na indústria alimentar, farmacêutica e cosmética.

Uma vez que o CO₂ é de baixo custo, inerte, não-tóxico e não inflamável, pode então ser visto como uma boa alternativa desde que os processos sejam efetuados a baixas temperaturas. [110]

Outra área de interesse para a aplicação dos óleos vegetais é no desenvolvimento de lubrificantes.[122] Geralmente no mercado de lubrificantes utilizam-se óleos minerais, que contêm uma elevada ecotoxicidade e uma baixa biodegradabilidade. Assim sendo, tornou-se imprescindível procurar novas alternativas mais sustentáveis. Inicialmente recorreu-se a produtos sintéticos contudo apesar de estes não serem tão prejudiciais para o meio ambiente e terem um desempenho elevado, são de custo elevado. Os óleos vegetais podem então ser vistos como uma alternativa, devido à sua baixa volatilidade e a sua capacidade de lubrificação, devido aos seus grupos ésteres polares. Todavia, os óleos vegetais apresentam algumas desvantagens, como terem gamas de temperatura operacionais reduzidas e apresentarem estabilidade oxidativa moderada.[122]

A aplicação dos lubrificantes em motores de dois tempos provoca problemas ambientais, devido às emissões de gases nefastos para o meio ambiente. Como tal, conhecer a solubilidade de diferentes gases como o O_2 , N_2 e o CO_2 em lubrificantes usados em motores é importante, pois estes gases estão envolvidos no processo de combustão juntamente com o lubrificante e a gasolina. Além disso, a solubilidade do CO_2 pode ajudar a melhorar o desempenho do lubrificante. O CO_2 é um refrigerante natural que está sendo considerado como um candidato potencial para substituir refrigerantes existentes. Assim, em aplicações onde o lubrificante está em contacto com o refrigerante, é relevante conhecer a sua solubilidade no óleo. [122]

O desenvolvimento de correlações para determinar a solubilidade de CO_2 nestes compostos é então um ponto de interesse, como tal usou-se a correlação representada na Equação (4) para verificar se esta pode ser estendida para descrever estes sistemas.

Na Figura 20 está representada a pressão de equilíbrio em função da molalidade para todas as temperaturas estudadas.

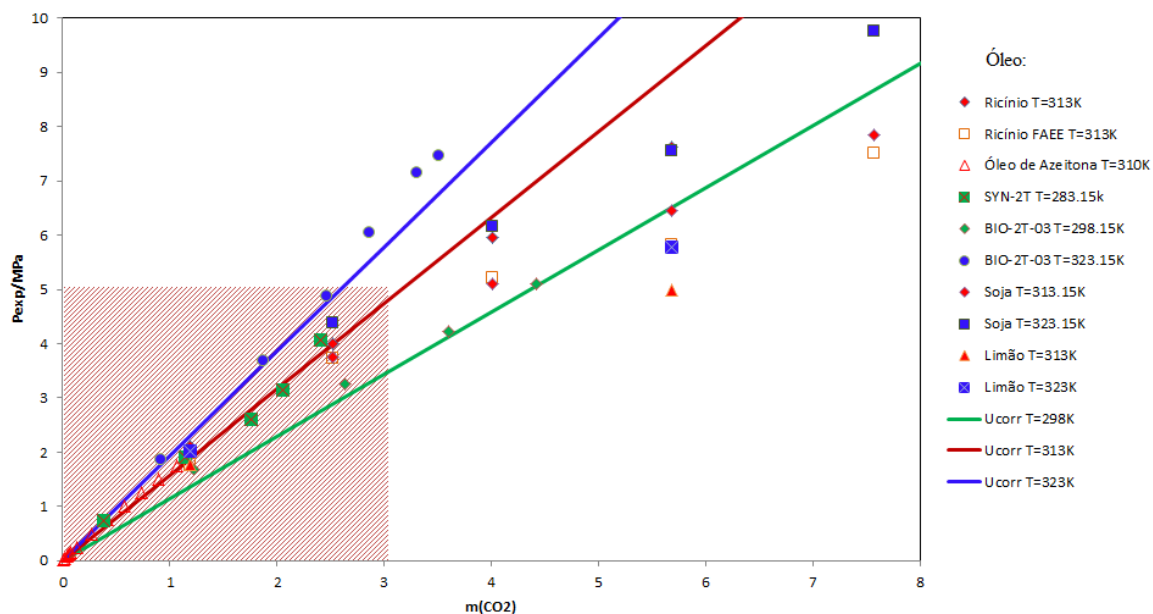


Figura 20: Gráfico da molalidade de CO₂ em função da pressão para as temperaturas de 298, 313 e 323 K.[117, 122-124]

Através da figura 20 podemos verificar que numa molalidade inferior a 3 mol/Kg e a uma pressão de 5 MPa, correspondente à zona sombreada do gráfico, a correlação prevê bem os dados da literatura. O comportamento é semelhante em todas as temperaturas no intervalo aplicável da correlação, podemos então verificar que a correlação descreve bem a solubilidade de óleos vegetais em CO₂. Quanto maior a massa molecular do solvente, neste caso do óleo, melhor solubiliza o gás.

A partir da Figura 21 podemos verificar que os óleos vegetais apresentam desvios negativos à idealidade, descrita pela lei de Raoult, de acordo com a teoria de Carvalho e Coutinho por ser dominado por efeitos entrópicos.

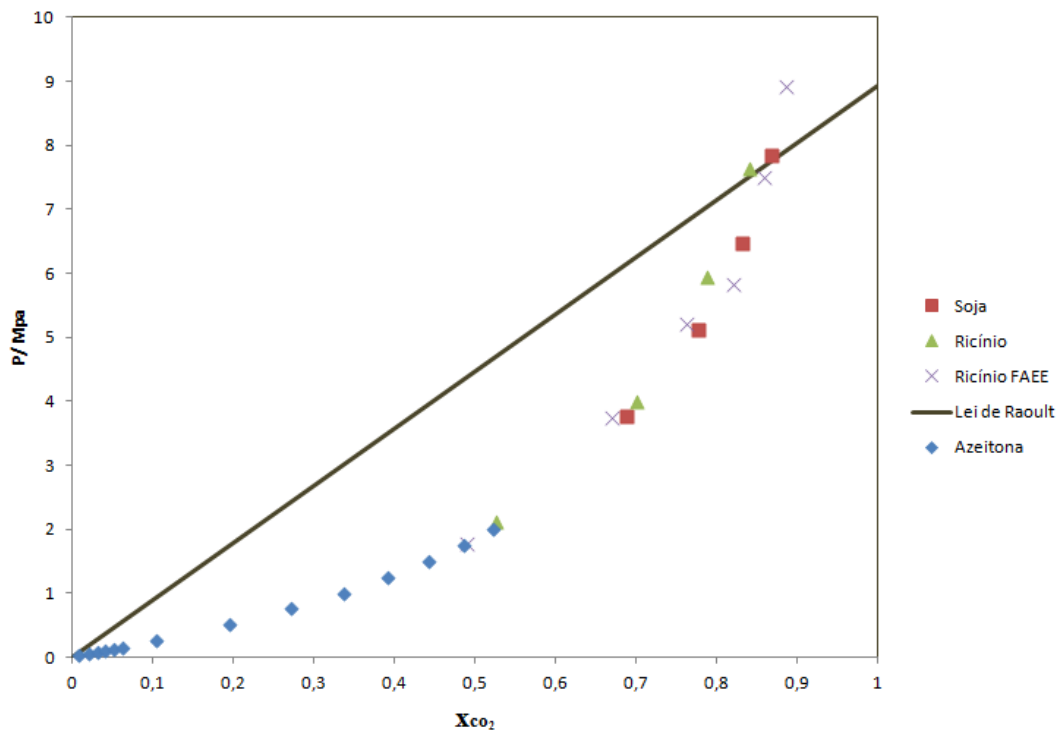


Figura 21: Solubilidade do CO_2 nos óleos vegetais de: soja, ricínio, ricínio FAEE e de azeitona. A linha sólida representa a Lei de Raoult a $T=313$ K.

Regueiras et al.[122] reportaram solubilidades experimentais do CO_2 em óleos vegetais de girassol e em óleos semi-sintéticos de referência para aplicação nos motores de dois tempos e verificou que a correlação proposta por Carvalho e Coutinho é capaz de descrever estes sistemas, dentro dos limites de aplicabilidade da correlação, com exceção de um óleo semi-sintético que os autores alegam que as interações entre moléculas diferentes ($CO_2 + SYN-2T$) devem ser mais fracas que as interações da própria molécula.

Além disso, os autores verificaram que a solubilidade do CO_2 é maior nos óleos vegetais do que nos óleos semi-sintéticos, que mostra que a afinidade molecular entre o lubrificante e o CO_2 é maior para o lubrificante de origem vegetal.[122]

5.2. Solubilidade de CO_2 em alcanos

A aplicação destes dados é utilizada nas áreas de processos de extração nas indústrias farmacêutica, petrolífera e alimentar.[125, 126] A área de extração de petróleo é umas das que tem mais importância. Na indústria alimentar o dióxido de carbono é

utilizado para extrair e/ou fracionar os componentes específicos de misturas de compostos naturais, como gorduras e óleos de origem vegetal e animal.

A solubilidade de alcanos de elevado peso molecular em CO_2 supercrítico é relevante para o processamento de hidrocarbonetos sensíveis ao calor.

A solubilidade do CO_2 em alcanos diminui à medida que a temperatura aumenta a pressão constante. [126]

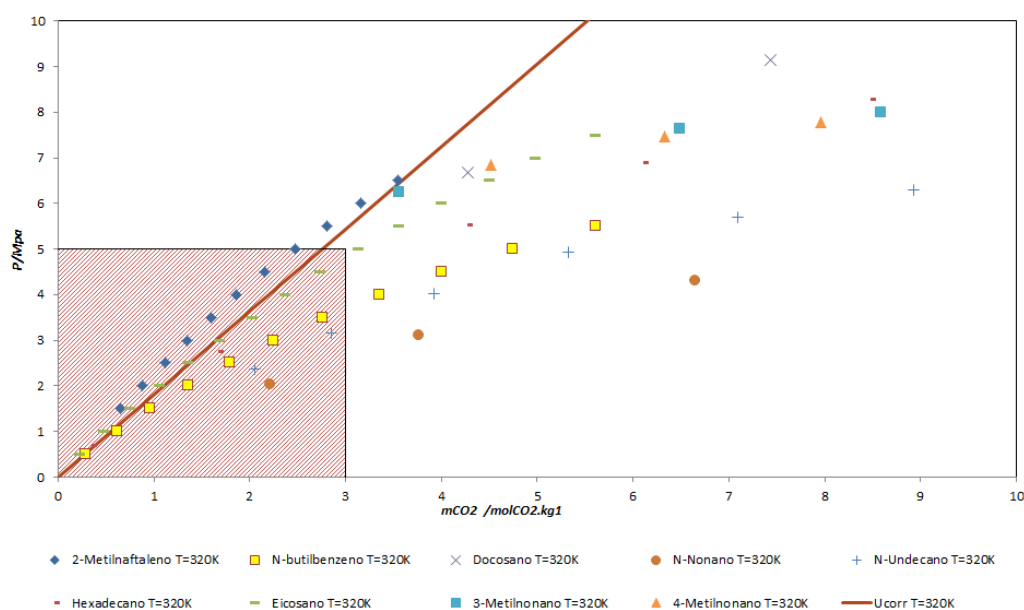


Figura 22: Gráfico representante da molalidade de CO_2 em função da pressão à temperatura de 320 K.[56, 125-128]

Na região a vermelho apresentada na Figura 22, temos representado o intervalo onde a correlação é válida e como se pode observar quanto menor a massa molécula menor é a sua respetiva solubilidade nos alcanos. Pode-se então observar que quanto mais pequenos são os compostos maiores são os desvios em relação à correlação, muito provavelmente por estes compostos apresentarem pressões de vapor próximas do limite de aplicabilidade da correlação.

No Anexo C estão apresentados os gráficos das restantes temperaturas estudadas. Nos alcanos verifica-se que há medida que a temperatura aumenta estes apresentam maiores desvios à correlação, podendo ter a ver com a sua volatilidade a temperaturas mais altas.

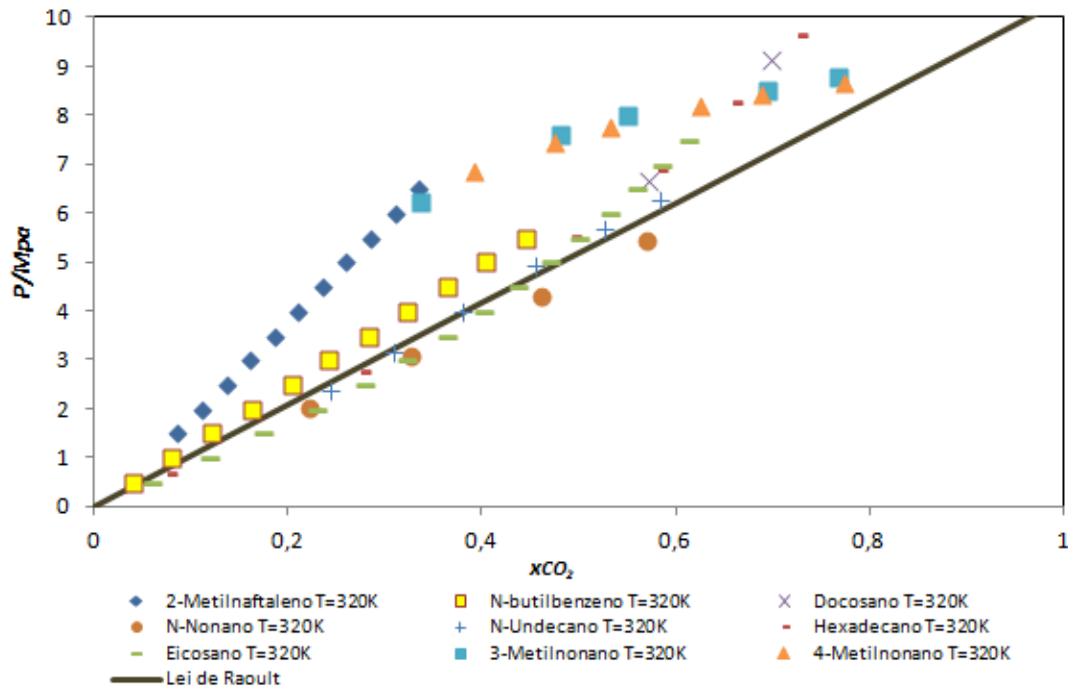


Figura 23: Solubilidade do CO_2 nos alcanos estudados. A linha sólida representa a Lei de Raoult a $T=320\text{ K}$.

A maioria dos compostos apresenta desvios quase ideais, descritos pela Lei de Raoult, sendo que os restantes apresentam desvios positivos, exibido na Figura 23, denotando que as interações soluto-soluto e solvente-solvente são semelhantes ou desfavoráveis, respectivamente.

5.3. Solubilidade de CO_2 em silicones

A importância da solubilidade de dióxido de carbono em silicones está associada à aplicação deste fluido na área de produção de espumas poliméricas.[129]

O CO_2 tem sido visto como um possível agente de expansão, em vez de se usar clorofluorcarbonetos (CFC) que destroem a camada do ozono. Pode ainda reduzir a viscosidade e a tensão superficial do polímero fundido, ajudando assim o processamento dos polímeros.[130]

Hoje em dia existe uma grande preocupação sobre o uso eficaz de energia, foi então recentemente desenvolvida a ideia de um isolador térmico de alta eficiência, isto é, uma espuma polimérica dentro de um enchimento de espuma com aerogel de sílica. O aerogel de sílica é um material leve, transparente, muito poroso e com uma baixa densidade.

A produção deste material consiste numa extrusão da mistura de polímero e de tetra-alcoxissilano na presença de CO_2 supercrítico. A formação da espuma e o crescimento das bolhas de gás dentro do polímero, não é nada mais do que a separação de CO_2 gasoso da mistura estável de polímero/tetra-alcossilano/ CO_2 , sendo provocada por alterações na pressão e/ou na temperatura. Como tal, a formação da espuma depende essencialmente do comportamento do sistema de fases.[129]

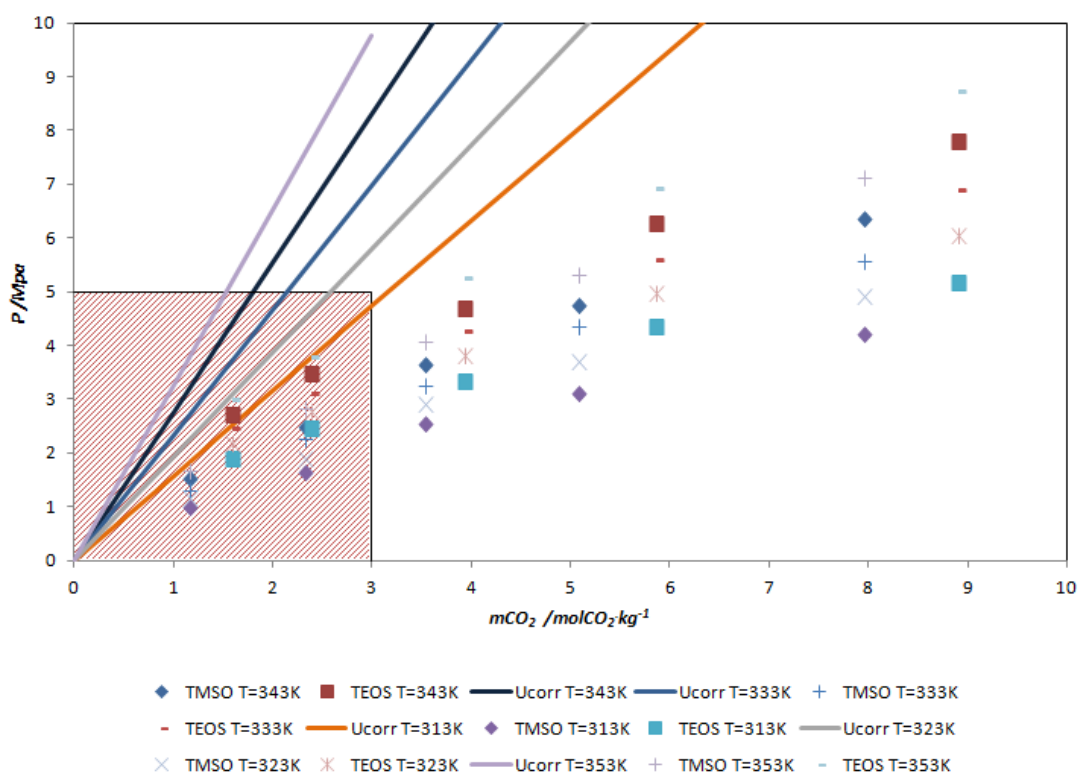


Figura 24: Gráfico representante da molalidade do CO_2 em função da pressão para as temperaturas de 313, 323, 333, 343 e 353 K. (TEOS- tetraetilortossilicato, TMOS- tetrametilortossilicato) [129]

A partir da Figura 24 observa-se que a correlação não é capaz de descrever corretamente a solubilidade de CO_2 nos silicones.

Uma possível explicação para a correlação não descrever bem este comportamento pode estar relacionada com o fato de existirem interações muito fortes entre o oxigênio dos silicones carregado negativamente e o carbono do dióxido de carbono carregado positivamente, como as interações são muito fortes a correlação não consegue prever a solubilidade do CO_2 nos silicones.

Com base na Figura 25 podemos ver que os silicones apresentam desvios negativos em relação à Lei de Raoult.

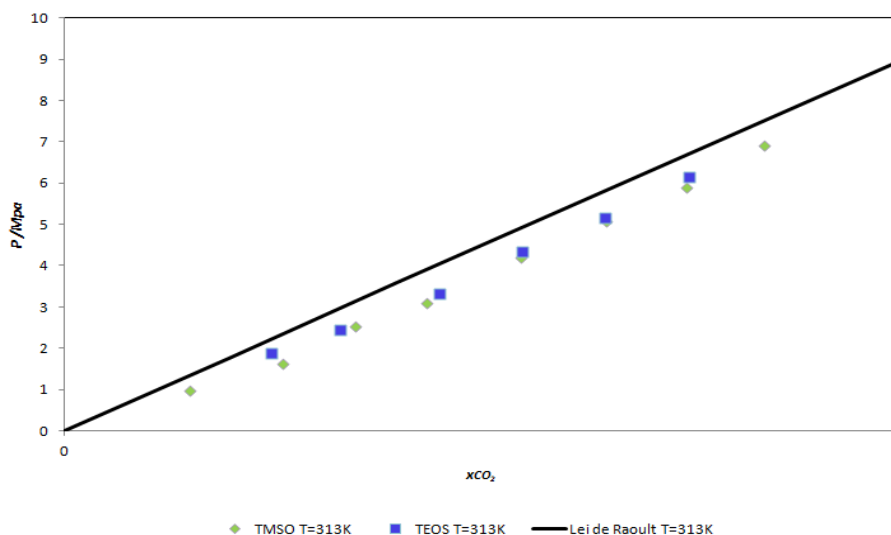


Figura 25: Solubilidade do CO_2 nos silicones estudados. A linha sólida representa a Lei de Raoult a $T=313\text{ K}$.

5.4. Solubilidade de CO_2 em líquidos iônicos

Nestas últimas décadas muitos líquidos iônicos têm sido usados com sucesso no processo de absorção de CO_2 , devido às suas propriedades vantajosas já referidas no ponto 1.4.[10, 50, 51] Com base nessas propriedades eles são considerados mais eficientes energeticamente e amigos do ambiente, como tal são vistos como uma alternativa para os solventes orgânicos.[10] Estas propriedades excepcionais e facilmente manipuladas de acordo com a aplicação final pretendida fazem dos LIs um tema com um incrível aumento de interesse na última década. Deste modo um número considerável de publicações tem sido disponibilizado desde a publicação da correlação de Carvalho e Coutinho. Assim, a aplicabilidade da correlação para estas famílias será aqui investigado.

A grande maioria das publicações reportam dados experimentais para LIs baseados no catião imidazólio[20, 57, 131-133], fosfônio[17, 134], pirrolidínio[17, 135, 136], poucos são os que reportam novas famílias de LIs.[137]

Existem poucos estudos acerca da solubilidade de CO_2 em líquidos iônicos baseados no catião piridínio.[15] Neste estudo a correlação foi aplicada para prever a

solubilidade do CO_2 em líquidos iônicos baseados no catião piridínio (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butilpiridínio $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-dodecilpiridínio $[\text{C}_{12}\text{py}][\text{NTf}_2]$, trifluoroacetato de 1-butilpiridínio $[\text{C}_4\text{py}][\text{TfAc}]$, dicianamida de 1-butilpiridínio $[\text{C}_4\text{py}][\text{Dca}]$, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-propilpiridínio $[\text{C}_3\text{py}][\text{NTf}_2]$); em alguns LIs baseados no catião imidazólio (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$); e em LIs baseados no catião pirrolidínio (bis(trifluorometilsulfonil) de metil- butilpirrolidínio $[\text{MeBuPyrr}][\text{NTf}_2]$; no catião amónia, bis(trifluorometilsulfonil)imida de metil-tributilamónia ($[\text{MeBu}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$)).[15, 70, 133, 135, 137]

Não existem diferenças significativas entre a solubilidade do CO_2 em líquidos iônicos baseados em imidazólio ou em piridínio, desde que se represente esta nas unidades correctas, eliminando o efeito do peso molecular retirando a diferença de tamanho entre as moléculas. Logo os líquidos iônicos baseados em piridínio podem ser considerados substitutos dos imidazólio na separação de CO_2 a partir do gás natural, uma vez que estes são mais baratos.[15]

Mais uma vez é de salientar que a solubilidade do CO_2 em líquidos iônicos é controlada pelos efeitos entrópicos e é independente do solvente utilizado.

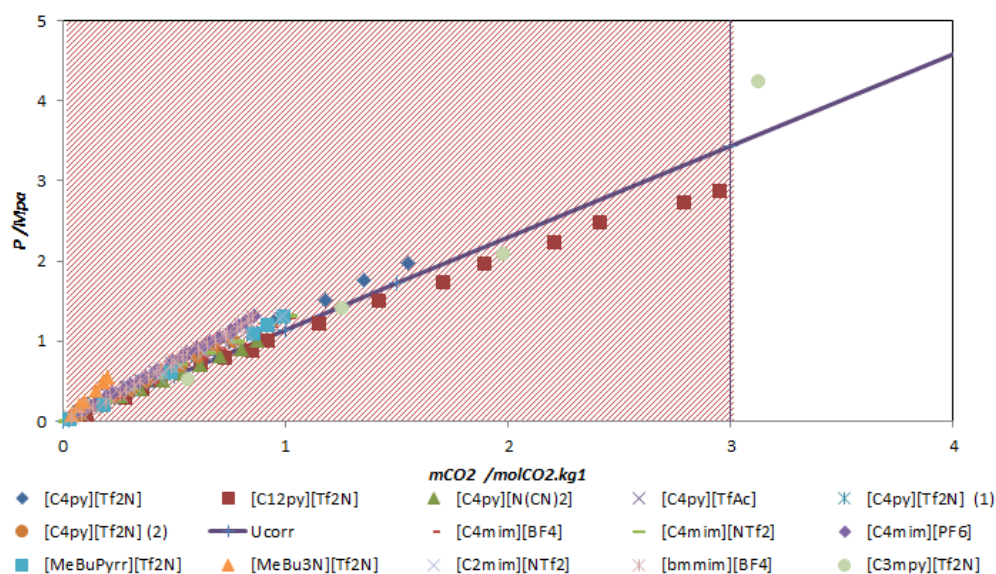


Figura 26: Gráfico representativo da molalidade de CO_2 em função da pressão à temperatura de 298.15 K.[15, 70, 133, 135, 137]

Através na Figura 26 verifica-se que a correlação é capaz de prever a solubilidade do dióxido de carbono nos líquidos iônicos estudados dentro da incerteza tanto dos dados experimentais como da correlação.

No Anexo D estão representados gráficos para as restantes temperaturas estudadas da solubilidade do CO₂ nos LIs. A partir da análise de todos os gráficos verifica-se que à medida que a temperatura aumenta existem maiores desvios à correlação.

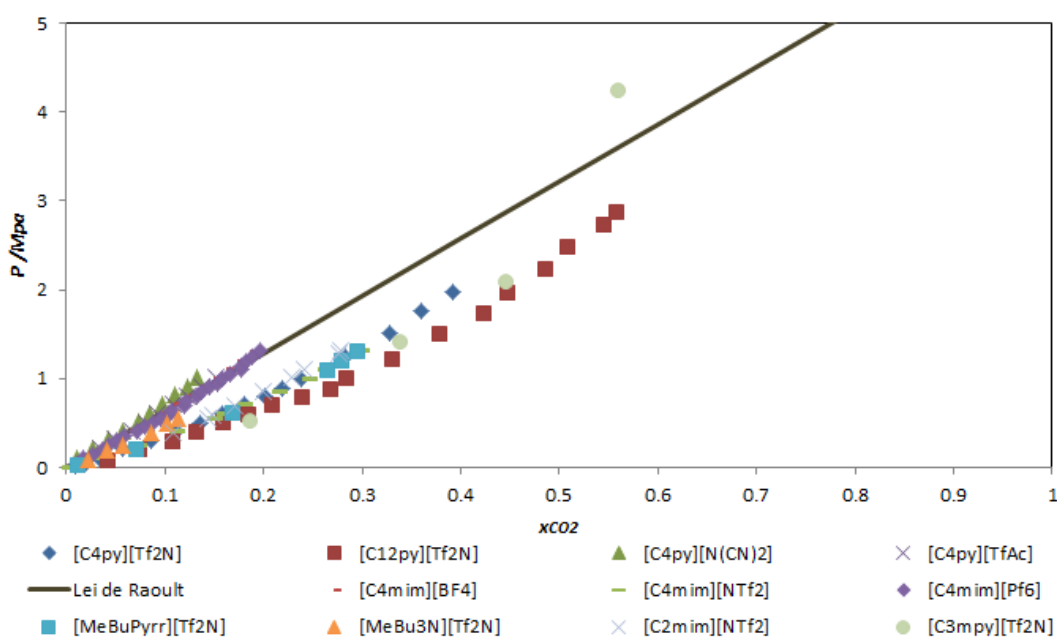


Figura 27: Solubilidade do CO₂ nos LIs estudados. A linha sólida representa a Lei de Raoult a T=298 K.

A partir da Figura 27 podemos observar que na globalidade os LIs estudados apresentam desvios negativos em relação à Lei de Raoult, com exceção de alguns LIs que apresentam um comportamento quase ideal.

A correlação descreve bem o comportamento destes sistemas e como os autores da correlação já tinham referido a solubilidade do CO₂ em solventes não voláteis é independente do solvente.

6. Conclusão

Uma nova célula de alta pressão, adquirida para medir sistemas gás-líquido iônico, foi validada remedindo o sistema CO_2 - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ que já havia sido medido anteriormente numa célula semelhante existente no nosso laboratório. Durante a montagem da célula verificou-se que a estrutura do encaixe da janela de safira de topo era diferente da existente na célula de aço inoxidável, já existente, e que continha um espaço morto. Este espaço morto poderia levar a que o gás se acumulasse lá e não se dissolvesse totalmente no líquido, provocando alterações na pressão de equilíbrio. No entanto, durante o processo de medição da pressão de equilíbrio a separação de fases é promovida, onde se dá a dispersão do gás no líquido, sem que haja acumulação e agrupamento do mesmo, assim é possível usar a célula independentemente do problema encontrado.

Deste modo, podemos concluir que este problema pode ser contornado uma vez que não provoca qualquer efeito negativo nas medições efetuadas. Com a validação da célula observou-se que mesmo que o gás se posicione no espaço morto é possível dissolvê-lo.

Após a validação do equipamento, foi possível medir sistemas desconhecidos. Foram medidos os sistemas de N_2O e de N_2 com o mesmo LI até à temperatura máxima de 363 K e pressão máxima de 700 bar.

Na realização das medições é necessário rigor, pois o objetivo é obter a pressão mínima à qual o gás solubiliza no líquido, correspondendo à solubilização das últimas bolhas de gás. Também na preparação das amostras é fundamental ter bastante precisão, porque as amostras são preparadas no interior da célula e são pesadas quantidades exatas tanto de gás como de líquido iônico, para obter a composição desejada.

Com base nos dados experimentais obtidos foi calculada a seletividade do LI selecionado e comparada com outros dados disponíveis na literatura. Este LI apresentou seletividades superiores à maioria dos LIs descritos na literatura o que nos permite concluir que é um bom candidato a ser usado como solvente para extrair as impurezas estudadas.

Uma das características desta célula é o fato de ser constituída de hastelloy possibilitando medições de sistemas com gases mais ácidos e sistemas com elevado potencial corrosivo como os clatratos de gás, sem que se dê a sua deterioração.

Iniciou-se o estudo de formação de clatratos de metano, mas como o processo de formação e dissolução é muito lento e por uma questão de tempo decidiu-se abandonar este estudo e iniciar o estudo do equilíbrio gás-líquido iônico. Contudo, fica a nota que é possível medir este tipo de sistemas neste equipamento.

Numa fase final deste trabalho foi estudado um método preditivo para prever a solubilidade de CO₂ em solventes não voláteis. A escolha do método usado baseou-se no fato de este não necessitar de conhecer propriedades críticas dos solventes, como a maioria das equações de estado e alguns modelos existentes para efetuar este estudo. Por exemplo para os LIs, devido às suas características intrínsecas, é difícil obter essa informação. Por outro lado, devido ao grande número de LIs existentes, bem como a sua pobre e insuficiente caracterização, fazem das equações de estado métodos de difícil uso para novos sistemas ou para sistemas sem dados experimentais.

A correlação utilizada neste trabalho foi desenvolvida por Carvalho e Coutinho[27] e relaciona a pressão em função da molalidade, para tal basta ter conhecimento da massa molecular do solvente. Ao representar a pressão de equilíbrio em função da molalidade o efeito da massa molecular do solvente é removido, isto é, remove-se a diferença de tamanhos entre as moléculas, sendo possível observar que a solubilidade é independente do solvente utilizado.

No entanto, a correlação quando foi desenvolvida ainda só tinha sido aplicada a um número reduzido de dados experimentais. Então o objetivo deste trabalho foi procurar dados na literatura de outros solventes não voláteis para verificar a viabilidade da correlação e estende-la para novos sistemas. Foram estudados os sistemas de CO₂ com óleos vegetais, alcanos, LIs ainda não muito estudados e silicones, apesar de ser difícil encontrar esta informação, porque quase todos os dados disponíveis na literatura descrevem a fase supercrítica.

A correlação conseguiu descrever o comportamento de todos estes sistemas com exceção dos CO₂ nos silicones.

Conclui-se que em todos os casos a solubilidade aumenta com a diminuição da temperatura. A absorção do CO₂ é também superior em compostos com o peso molecular maior, quando representada em frações molares ou mássicas. Não existiram diferenças significativas entre a solubilidade do CO₂ em solventes não voláteis desde que se elimine o efeito do peso molecular.

7. Referências

- [1] C. B. Michael, "Submarine gas hydrates: Nature, Occurrence & Perspectives for exploration in the Brazilian continental margin " *Brazilian Journal of Geophysics*, vol. 18, pp. 398-410, 2000.
- [2] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, pp. 9-20, 2008.
- [3] W. Dai, C. Qin, Z. Chen, C. Tong, and P. Liu, "Experimental studies of flame stability limits of biogas flame," *Energy Conversion and Management*.
- [4] A. H. Mohammadi, A. Eslamimanesh, V. Belandria, and D. Richon, "Phase Equilibria of Semiclathrate Hydrates of CO₂, N₂, CH₄, or H₂ + Tetra-n-butylammonium Bromide Aqueous Solution," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 3855-3865, 2011/10/13 2011.
- [5] D. K. Dortmund D., "Recent Developments in CO₂ Removal Membrane Technology," *UOP LLC, Des Plaines, Illinois.*, pp. 1-31, 1999.
- [6] J. S. G. Corvini, K. Clark, "Mercury Removal from Natural Gas and Liquid Streams," *UOP LLC Houston*, vol. Texas, USA, 2002.
- [7] W. Echt, "Hybrid Systems: Combining Technologies Leads to More Efficient Gas Conditioning," *IOP LLC Lorraine Reid Gas Conditioning Conference*, 2002.
- [8] C. Wang, X. Luo, H. Luo, D.-e. Jiang, H. Li, and S. Dai, "Tuning the Basicity of Ionic Liquids for Equimolar CO₂ Capture," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, pp. 4918-4922, 2011.
- [9] K. Z. Sumon and A. Henni, "Ionic liquids for CO₂ capture using COSMO-RS: Effect of structure, properties and molecular interactions on solubility and selectivity," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 310, pp. 39-55, 2011.
- [10] J. Earle Martyn and R. Seddon Kenneth, "Ionic Liquids: Green Solvents for the Future," in *Clean Solvents*. vol. 819, ed: American Chemical Society, 2002, pp. 10-25.
- [11] B. C. Roughton, B. Christian, J. White, K. V. Camarda, and R. Gani, "Simultaneous design of ionic liquid entrainers and energy efficient azeotropic separation processes," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 42, pp. 248-262, 2012.
- [12] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, and Ö. Hortaçsu, "A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43, pp. 150-180, 2007.
- [13] C. A. Castro, "Thermophysical properties of ionic liquids: Do we know how to measure them accurately?," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 156, pp. 10-17, 2010.
- [14] P. J. Carvalho, V. H. Álvarez, J. J. B. Machado, J. Pauly, J.-L. Daridon, I. M. Marrucho, M. Aznar, and J. A. P. Coutinho, "High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 48, pp. 99-107, 2009.
- [15] N. M. Yunus, M. I. A. Mutalib, Z. Man, M. A. Bustam, and T. Murugesan, "Solubility of CO₂ in pyridinium based ionic liquids," *Chemical Engineering Journal*, vol. 189–190, pp. 94-100, 2012.
- [16] J. E. Kim, J. S. Lim, and J. W. Kang, "Measurement and correlation of solubility of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 306, pp. 251-255, 2011.
- [17] H. N. Song, B.-C. Lee, and J. S. Lim, "Measurement of CO₂ Solubility in Ionic Liquids: [BMP][TfO] and [P14,6,6,6][Tf2N] by Measuring Bubble-Point Pressure," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, pp. 891-896, 2010/02/11 2009.
- [18] Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, J. Xia, and G. Maurer, "Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48, pp. 746-749, 2003/05/01 2003.
- [19] J. Blath, M. Christ, N. Deubler, T. Hirth, and T. Schiestel, "Gas solubilities in room temperature ionic liquids – Correlation between RTIL-molar mass and Henry's law constant," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, pp. 167-176, 2011.
- [20] L. A. Blanchard, Z. Gu, and J. F. Brennecke, "High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 2437-2444, 2001/03/01 2001.
- [21] S. Vitu, J.-N. Jaubert, J. Pauly, J.-L. Daridon, and D. Barth, "Phase equilibria measurements of CO₂+methyl cyclopentane and

- CO₂ and isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 44, pp. 155-163, 2008.
- [22] J. Pauly, J. A. P. Coutinho, and J.-L. Daridon, "High pressure phase equilibria in methane and waxy systems. 3. Methane and a synthetic distribution of paraffin ranging from n-C₁₃ to n-C₂₂," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 313, pp. 32-37, 2012.
- [23] J. P. S.P.M. Ventura, J.L. Daridon, J.A.L. da Silva, I.M. Marrucho, A.M.A.Dias, J.A.P. Coutinho, "High pressure solubility data of carbon dioxide in tri-isobutyl(methyl)phosphonium tosylate–water systems," *J. Chem. Thermodyn*, vol. 40, pp. 1187–1192, 2008.
- [24] H. C. A.M.A. Dias, J.L. Daridon, J.C. Pamies, L.F. Vega, J.A.P. Coutinho, I.M.Marrucho, Isabel M., "Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide–perfluoroalkane mixtures: experimental data and soft modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 2341–2350, 2006.
- [25] J. P. S.P.M. Ventura, J.L. Daridon, I.M.Marrucho, A.M.A. Dias, J.A.P. Coutinho, "High-pressure solubility data of methane in aniline and aqueous aniline systems," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, pp. 1100–1102, 2007.
- [26] P. J. Carvalho, V. H. Álvarez, B. Schröder, A. M. Gil, I. M. Marrucho, M. Aznar, L. M. N. B. F. Santos, and J. A. P. Coutinho, "Specific Solvation Interactions of CO₂ on Acetate and Trifluoroacetate Imidazolium Based Ionic Liquids at High Pressures," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 6803-6812, 2009/05/14 2009.
- [27] P. J. Carvalho and J. A. P. Coutinho, "On the Nonideality of CO₂ Solutions in Ionic Liquids and Other Low Volatile Solvents," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, pp. 774-780, 2010/02/18 2010.
- [28] A. R. K. Hinrichs, Merlin, "Energia e Meio Ambiente," *Thomson*, vol. 3^o Edição, pp. 146-168, 1998.
- [29] G. T. A. B. R. J. A. Marland, ""Global, Regional, and National CO₂ Emissions."", 2003.
- [30] H. D. Herzog, Elisabeth; Adams, Eric, "CO₂ Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 24, pp. 771-777, January, 1997 2007.
- [31] X. Jiang, S. G. Sommer, and K. V. Christensen, "A review of the biogas industry in China," *Energy Policy*, vol. 39, pp. 6073-6081, 2011.
- [32] P. A. W. Mokhatab S., Speight G. J., *Handbook of Natural Gas*. USA, 2006.
- [33] C. M. E. V. J. L. P. M. W.G.Santos, *Tecnologia da Indústria do gás natural*, 1^oEd. ed., 2008.
- [34] MedQuímica. (2010, 05/2012). *Hidrato de gás*.
- [35] E. Heidaryan, A. Salarabadi, J. Moghadasi, and A. Dourbash, "A new high performance gas hydrate inhibitor," *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 19, pp. 323-326, 2010.
- [36] X. Lang, S. Fan, and Y. Wang, "Intensification of methane and hydrogen storage in clathrate hydrate and future prospect," *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 19, pp. 203-209, 2010.
- [37] A. H. Mohammadi and D. Richon, "Phase Equilibria of Hydrogen Sulfide Clathrate Hydrates in the Presence of Methanol, Ethanol, NaCl, KCl, or CaCl₂ Aqueous Solutions," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 7847-7851, 2009/08/19 2009.
- [38] P. Englezos and J. Lee, "Gas hydrates: A cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 22, pp. 671-681, 2005.
- [39] D. Sun, Y. Shimono, S. Takeya, and R. Ohmura, "Preservation of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate at Temperatures below the Water Freezing Point under Atmospheric Pressure," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 13854-13858, 2011/12/21 2011.
- [40] K. Tumba, P. Reddy, P. Naidoo, D. Ramjugernath, A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, and D. Richon, "Phase Equilibria of Methane and Carbon Dioxide Clathrate Hydrates in the Presence of Aqueous Solutions of Tributylmethylphosphonium Methylsulfate Ionic Liquid," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 3620-3629, 2011/09/08 2011.
- [41] V. Belandria, A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, P. Théveneau, H. Legendre, and D. Richon, "Compositional Analysis and Hydrate Dissociation Conditions Measurements for Carbon Dioxide + Methane + Water System," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 5783-5794, 2011/05/04 2011.

- [42] C. S. Timothy, "El creciente interés en los hidratos de gas," *Japan Petroleum Exploration Company*, 2000.
- [43] S. Li, S. Fan, J. Wang, X. Lang, and Y. Wang, "Clathrate Hydrate Capture of CO₂ from Simulated Flue Gas with Cyclopentane/Water Emulsion," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, pp. 202-206, 2010.
- [44] A. Demirbas, "Methane hydrates as potential energy resource: Part 2 – Methane production processes from gas hydrates," *Energy Conversion and Management*, vol. 51, pp. 1562-1571, 2010.
- [45] S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, R. Ohmura, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, and H. Narita, "Particle size effect of hydrate for self-preservation," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 1383-1387, 2005.
- [46] H. Ganji, M. Manteghian, K. Sadaghiani zadeh, M. R. Omidkhah, and H. Rahimi Mofrad, "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity," *Fuel*, vol. 86, pp. 434-441, 2007.
- [47] T. Knapp and R. Mookerjee, "Population growth and global CO₂ emissions: A secular perspective," *Energy Policy*, vol. 24, pp. 31-37, 1996.
- [48] A. T. K. Buller, O. de Koeijer, G., "Carbon dioxide capture, storage and utilization," *Research & Technology Memoir N° 5, STATOIL*, April 2004.
- [49] R. E. Baltus, R. M. Counce, B. H. Culbertson, H. Luo, D. W. DePaoli, S. Dai, and D. C. Duckworth, "Examination of the Potential of Ionic Liquids for Gas Separations," *Separation Science and Technology*, vol. 40, pp. 525-541, 2005/01/01 2005.
- [50] J. L. Anderson, J. K. Dixon, and J. F. Brennecke, "Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, pp. 1208-1216, 2007/11/01 2007.
- [51] L. X. Zhang S., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S., *Ionic Liquids Physicochemical Properties*, 1^o ed. Oxford, 2009.
- [52] J. P. Carvalho, "Treatment of natural gas streams with ionic liquids," Tese de douturamento, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2011.
- [53] S. P. M. Ventura, J. Pauly, J. L. Daridon, I. M. Marrucho, A. M. A. Dias, and J. A. P. Coutinho, "High-Pressure Solubility Data of Methane in Aniline and Aqueous Aniline Systems," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, pp. 1100-1102, 2007/05/01 2007.
- [54] P. J. Carvalho and J. A. P. Coutinho, "The polarity effect upon the methane solubility in ionic liquids: a contribution for the design of ionic liquids for enhanced CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ selectivities," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 4614-4619, 2011.
- [55] P. J. Carvalho, A. R. Ferreira, M. B. Oliveira, M. Besnard, M. I. Cabaço, and J. o. A. P. Coutinho, "High Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide in Carbon Disulfide and Carbon Tetrachloride," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 2786-2792, 2011/06/09 2011.
- [56] H. Tanaka, Y. Yamaki, and M. Kato, "Solubility of carbon dioxide in pentadecane, hexadecane, and pentadecane + hexadecane," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 38, pp. 386-388, 1993/07/01 1993.
- [57] A. Shariati and C. J. Peters, "High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: II. The binary system carbon dioxide+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 29, pp. 43-48, 2004.
- [58] A. Shariati and C. J. Peters, "High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: measurements and modeling of the binary system fluoroform+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 25, pp. 109-117, 2003.
- [59] P. J. Carvalho, V. H. Álvarez, I. M. Marrucho, M. Aznar, and J. A. P. Coutinho, "High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 50, pp. 105-111, 2009.
- [60] M. G. Freire, A. R. R. Teles, M. A. A. Rocha, B. Schröder, C. M. S. S. Neves, P. J. Carvalho, D. V. Evtuguin, L. M. N. B. F. Santos, and J. A. P. Coutinho, "Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 4813-4822, 2011/12/08 2011.

- [61] R. L. Gardas, M. G. Freire, P. J. Carvalho, I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, and J. A. P. Coutinho, "High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, pp. 80-88, 2007/01/01 2006.
- [62] S. R. K. S. A. T. M., "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids," *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, pp. 2275-2287, 2000.
- [63] M. G. Freire, P. J. Carvalho, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 314, pp. 621-630, 2007.
- [64] D. Fu, X. Sun, J. Pu, and S. Zhao, "Effect of Water Content on the Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 51, pp. 371-375, 2006/03/01 2006.
- [65] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, and M. Forsyth, "Lewis base ionic liquids," *Chemical Communications*, pp. 1905-1917, 2006.
- [66] C. J. P. Mattedi S., Coutinho A.P.J., Alvarezc H. V., Iglesias M., "High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids," *J. of Supercritical Fluids*, vol. 56, pp. 224-230, 2011.
- [67] S. L. C. Moore W. J., Jurs C. P., *Principles of Chemistry: The Molecular Science*. USA: Mary Finch, 2010.
- [68] J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, and G. Maurer, "Solubility of H₂ in the Ionic Liquid [hmim][Tf₂N]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 51, pp. 1364-1367, 2006/07/01 2006.
- [69] A.-L. Revelli, F. Mutelet, and J.-N. I. Jaubert, "Reducing of Nitrous Oxide Emissions Using Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, pp. 8199-8206, 2010/06/24 2010.
- [70] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 6366-6374, 2005/04/01 2005.
- [71] D. Almantariotis, S. Stevanovic, O. Fandiño, A. S. Pensado, A. A. H. Padua, J. Y. Coxam, and M. F. Costa Gomes, "Absorption of Carbon Dioxide, Nitrous Oxide, Ethane and Nitrogen by 1-Alkyl-3-methylimidazolium (Cnmim, n = 2,4,6) Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate Ionic Liquids (eFAP)," *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012.
- [72] P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, and D. Morgan, "Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 327, pp. 41-48, 2009.
- [73] L. Ferguson and P. Scovazzo, "Solubility, Diffusivity, and Permeability of Gases in Phosphonium-Based Room Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 1369-1374, 2007/02/01 2007.
- [74] D. Morgan, L. Ferguson, and P. Scovazzo, "Diffusivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 4815-4823, 2005/06/01 2005.
- [75] M. Latil, "Enhanced Oil Recovery," E. TECHNIP, Ed., ed Paris, 1980.
- [76] R. Davarnejad, K. M. Kassim, A. Zainal, and S. A. Sata, "Extraction of Fish Oil by Fractionation through Supercritical Carbon Dioxide," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, pp. 2128-2132, 2008/09/01 2008.
- [77] O. J. Catchpole, J.-C. von Kamp, and J. B. Grey, "Extraction of Squalene from Shark Liver Oil in a Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp. 4318-4324, 1997/10/01 1997.
- [78] H. J. Passino, "The Solexol Process," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 41, pp. 280-287, 1949/02/01 1949.
- [79] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 123-150, 2008.
- [80] L. A. Blanchard and J. F. Brennecke, "Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 287-292, 2001/01/01 2000.

- [81] M. B. Shiflett and A. Yokozeki, "Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄]," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 4453-4464, 2005/06/01 2005.
- [82] E. Aionicesei, M. Škerget, and Ž. Knez, "Measurement and Modeling of the CO₂ Solubility in Poly(ethylene glycol) of Different Molecular Weights," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, pp. 185-188, 2008/01/01 2007.
- [83] M. C. Kroon, E. K. Karakatsani, I. G. Economou, G.-J. Witkamp, and C. J. Peters, "Modeling of the Carbon Dioxide Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the tPC-PSAFT Equation of State," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 9262-9269, 2006/05/01 2006.
- [84] E. K. Karakatsani, I. G. Economou, M. C. Kroon, C. J. Peters, and G.-J. Witkamp, "tPC-PSAFT Modeling of Gas Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids†," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 15487-15492, 2007/11/01 2007.
- [85] J. A. P. Coutinho, P. J. Carvalho, and N. M. C. Oliveira, "Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids," *RSC Advances*, 2012.
- [86] P. Scovazzo, D. Camper, J. Kieft, J. Poshusta, C. Koval, and R. Noble, "Regular Solution Theory and CO₂ Gas Solubility in Room-Temperature Ionic Liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 6855-6860, 2004/10/01 2004.
- [87] H. Herzog, "An Introduction to CO₂ Separation and Capture Technologies," *MIT Energy Laboratory*, 1999.
- [88] M. R. Nelson and R. F. Borkman, "Ab Initio Calculations on CO₂ Binding to Carbonyl Groups," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, pp. 7860-7863, 1998/10/01 1998.
- [89] N. M. B. Flichy, S. G. Kazarian, C. J. Lawrence, and B. J. Briscoe, "An ATR-IR Study of Poly (Dimethylsiloxane) under High-Pressure Carbon Dioxide: Simultaneous Measurement of Sorption and Swelling," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 754-759, 2002/01/01 2001.
- [90] P. Diep, K. D. Jordan, J. K. Johnson, and E. J. Beckman, "CO₂-Fluorocarbon and CO₂-Hydrocarbon Interactions from First-Principles Calculations," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, pp. 2231-2236, 1998/03/01 1998.
- [91] E. J. Beckman, "A challenge for green chemistry: designing molecules that readily dissolve in carbon dioxide," *Chemical Communications*, pp. 1885-1888, 2004.
- [92] M. Besnard, M. I. Cabaço, S. Longelin, T. Tassaing, and Y. Danten, "Raman Investigation of the CO₂ Complex Formation in CO₂-Acetone Mixtures," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 13371-13379, 2007/12/01 2007.
- [93] D. S. Bulgarevich, T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, Y. Takebayashi, C. Kamizawa, Y. Horikawa, and M. Kato, "The Role of General and Hydrogen-Bonding Interactions in the Solvation Processes of Organic Compounds by Supercritical CO₂/n-Alcohol Mixtures," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, pp. 2074-2081, 2002/05/01 2002.
- [94] B. Renault, E. Cloutet, H. Cramail, T. Tassaing, and M. Besnard, "On the Perturbation of the Intramolecular H-Bond in Diols by Supercritical CO₂: A Theoretical and Spectroscopic Study," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 4181-4187, 2007/05/01 2007.
- [95] J. C. Dobrowolski and M. H. Jamróz, "Infrared evidence for CO₂ electron donor-acceptor complexes," *Journal of Molecular Structure*, vol. 275, pp. 211-219, 1992.
- [96] Y. Danten, T. Tassaing, and M. Besnard, "Vibrational Spectra of CO₂-Electron Donor-Acceptor Complexes from ab Initio," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, pp. 11831-11840, 2002/12/01 2002.
- [97] S. G. Kazarian, B. J. Briscoe, and T. Welton, "Combining ionic liquids and supercritical fluids: ATR-IR study of CO dissolved in two ionic liquids at high pressures," *Chemical Communications*, pp. 2047-2048, 2000.
- [98] J.-M. Andanson, F. Jutz, and A. Baiker, "Supercritical CO₂/Ionic Liquid Systems: What Can We Extract from Infrared and Raman Spectra?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 10249-10254, 2009/07/30 2009.
- [99] T. Seki, J.-D. Grunwaldt, and A. Baiker, "In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids under "Supercritical" CO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 114-122, 2009/01/08 2008.
- [100] M. Kanakubo, T. Aizawa, T. Kawakami, O. Sato, Y. Ikushima, K. Hatakeda, and N. Saito, "Studies on Solute-Solvent Interactions in Gaseous and Supercritical Carbon Dioxide by

- High-Pressure ^1H NMR Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 2749-2758, 2000/03/01 2000.
- [101] B. L. Bhargava and S. Balasubramanian, "Insights into the Structure and Dynamics of a Room-Temperature Ionic Liquid: Ab Initio Molecular Dynamics Simulation Studies of 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) and the [bmim][PF₆]-CO₂ Mixture," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 4477-4487, 2007/05/01 2007.
- [102] B. L. Bhargava and S. Balasubramanian, "Probing anion-carbon dioxide interactions in room temperature ionic liquids: Gas phase cluster calculations," *Chemical Physics Letters*, vol. 444, pp. 242-246, 2007.
- [103] P. J. Carvalho and J. o. A. P. Coutinho, "Non-ideality of Solutions of NH₃, SO₂, and H₂S in Ionic Liquids and the Prediction of Their Solubilities Using the Flory-Huggins Model," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 6662-6666, 2010/12/16 2010.
- [104] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 20355-20365, 2004/12/01 2004.
- [105] M. Cocero and L. Calvo, "Supercritical fluid extraction of sunflower seed oil with CO₂ and ethanol mixtures," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 73, pp. 1573-1578, 1996.
- [106] B. M. C. Soares, F. M. C. Gamarra, L. C. Paviani, L. A. G. Gonçalves, and F. A. Cabral, "Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43, pp. 25-31, 2007.
- [107] O. J. Catchpole and J.-C. von Kamp, "Phase Equilibrium for the Extraction of Squalene from Shark Liver Oil Using Supercritical Carbon Dioxide," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp. 3762-3768, 1997/09/01 1997.
- [108] T. Klein and S. Schulz, "Measurement and model prediction of vapor-liquid equilibria of mixtures of rapeseed oil and supercritical carbon dioxide," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 28, pp. 1073-1081, 1989/07/01 1989.
- [109] C. Ooi, A. Bhaskar, M. Yener, D. Tuan, J. Hsu, and S. Rizvi, "Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 73, pp. 233-237, 1996.
- [110] H. Sovová, M. Zarevúcka, M. Vacek, and K. Stránský, "Solubility of two vegetable oils in supercritical CO₂," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 20, pp. 15-28, 2001.
- [111] E. Franceschi, M. B. Grings, C. D. Frizzo, J. V. Oliveira, and C. Dariva, "Phase behavior of lemon and bergamot peel oils in supercritical CO₂," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 226, pp. 1-8, 2004.
- [112] S. G. Özkal, M. E. Yener, and L. Bayındırlı, "Response surfaces of apricot kernel oil yield in supercritical carbon dioxide," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 38, pp. 611-616, 2005.
- [113] M. M. Pederssetti, F. Palú, E. A. da Silva, J. H. Rohling, L. Cardozo-Filho, and C. Dariva, "Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide," *Journal of Food Engineering*, vol. 102, pp. 189-196, 2011.
- [114] C. Perakis, V. Louli, E. Voutsas, and K. Magoulas, "Supercritical CO₂ extraction of dittany oil: Experiments and modelling," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, pp. 573-578, 2010.
- [115] T. Furuya and A. S. Teja, "The solubility of high molecular weight n-alkanes in supercritical carbon dioxide at pressures up to 50 MPa," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 29, pp. 231-236, 2004.
- [116] T. Fornari, E. J. Hernández, and G. Reglero, "Solubility of supercritical gases in organic liquids," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 51, pp. 115-122, 2009.
- [117] P. M. Ndiaye, E. Franceschi, D. Oliveira, C. Dariva, F. W. Tavares, and J. V. Oliveira, "Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 37, pp. 29-37, 2006.
- [118] I. Kubo, K.-i. Fujita, A. Kubo, K.-i. Nihei, and T. Ogura, "Antibacterial Activity of Coriander Volatile Compounds against *Salmonella choleraesuis*," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, pp. 3329-3332, 2004/06/01 2004.
- [119] H. Wangensteen, A. B. Samuelson, and K. E. Malterud, "Antioxidant activity in extracts from coriander," *Food Chemistry*, vol. 88, pp. 293-297, 2004.

- [120] A. M. Gallagher, P. R. Flatt, G. Duffy, and Y. H. A. Abdel-Wahab, "The effects of traditional antidiabetic plants on in vitro glucose diffusion," *Nutrition Research*, vol. 23, pp. 413-424, 2003.
- [121] V. Chithra and S. Leelamma, "Coriandrum sativum — effect on lipid metabolism in 1,2-dimethyl hydrazine induced colon cancer," *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 71, pp. 457-463, 2000.
- [122] T. Regueira, O. Fandiño, L. Lugo, E. R. López, and J. Fernández, "Carbon dioxide solubility in reference and vegetable lubricants developed for two stroke engines," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 68, pp. 123-130, 2012.
- [123] J. C. de la Fuente B and S. B. Bottini, "High-pressure phase equilibria and thermodynamic modelling for the binary systems CO₂+lemon oil and C₂H₆+lemon oil," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 175, pp. 45-52, 2000.
- [124] A. Yokozeki and M. B. Shiflett, "The solubility of CO₂ and N₂O in olive oil," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 305, pp. 127-131, 2011.
- [125] M. Zamudio, C. E. Schwarz, and J. H. Knoetze, "Phase equilibria of branched isomers of C₁₀-alcohols and C₁₀-alkanes in supercritical ethane," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 58, pp. 330-342, 2011.
- [126] L. E. Camacho-Camacho, L. A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, and Z. Martínez-Ramírez, "New isothermal vapor–liquid equilibria for the CO₂+n-nonane, and CO₂+n-undecane systems," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 259, pp. 45-50, 2007.
- [127] Y. Sato, Y. Tagashira, D. Maruyama, S. Takishima, and H. Masuoka, "Solubility of carbon dioxide in eicosane, docosane, tetracosane, and octacosane at temperatures from 323 to 473 K and pressures up to 40 MPa," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 147, pp. 181-193, 1998.
- [128] I. Nieuwoudt and M. du Rand, "Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 22, pp. 185-199, 2002.
- [129] T. Hamada, D. Kobayashi, T. Takahashi, A. Shono, K. Otake, T. Tsuji, S. Yoda, and T. Furuya, "Phase behavior for carbon dioxide/tetraalkoxysilane systems," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 322–323, pp. 135-141, 2012.
- [130] X. Han, C. Zeng, L. J. Lee, K. W. Koelling, and D. L. Tomasko, "Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂," *Polymer Engineering & Science*, vol. 43, pp. 1261-1275, 2003.
- [131] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 7315-7320, 2002/07/01 2002.
- [132] A. Shariati and C. J. Peters, "High-pressure phase equilibria of systems with ionic liquids," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 34, pp. 171-176, 2005.
- [133] Y. S. Kim, W. Y. Choi, J. H. Jang, K. P. Yoo, and C. S. Lee, "Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 228–229, pp. 439-445, 2005.
- [134] B. Gurkan, B. F. Goodrich, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, M. Massel, S. Seo, T. P. Senftle, H. Wu, M. F. Glaser, J. K. Shah, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, and W. F. Schneider, "Molecular Design of High Capacity, Low Viscosity, Chemically Tunable Ionic Liquids for CO₂ Capture," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, pp. 3494-3499, 2010/12/16 2010.
- [135] Y. Kim A. S., Lim S. J., "High-pressure phase behavior of binary mixtures containing methylpyrrolidinium derivative ionic liquids and carbon dioxide," in *Fluid Phase Equilibria*, ed. Korea, 2012.
- [136] J.-H. Yim, H. N. Song, K.-P. Yoo, and J. S. Lim, "Measurement of CO₂ Solubility in Ionic Liquids: [BMP][Tf₂N] and [BMP][MeSO₄] by Measuring Bubble-Point Pressure," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 1197-1203, 2011/04/14 2011.
- [137] M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, and J. F. Brennecke, "Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 9001-9009, 2007/08/01 2007.

Anexo A

Tabela 6: Dados experimentais VLE para o dióxido de carbono.

293 K		Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{CO2}	w _{IL}	w _{CO2}	m _{IL}	T /K	p /MPa	
21	12.504	0.660	20.26	9.54	0.802	0.198	0.950	0.050	1.199	293.41	0.954	
22	12.504	1.220	20.42	18.97	0.687	0.313	0.911	0.089	2.217	293.57	1.897	
23	12.504	1.761	20.43	28.15	0.604	0.396	0.877	0.123	3.200	293.58	2.815	
24	12.504	2.229	20.25	35.33	0.546	0.454	0.849	0.151	4.051	293.40	3.533	
303 K		Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{CO2}	w _{IL}	w _{CO2}	m _{IL}	T /K	p /MPa	
20	0.000	0.660	30.03	12.24	0.802	0.198	0.950	0.050	1.199	303.18	1.224	
21	12.504	1.220	30.15	25.36	0.687	0.313	0.911	0.089	2.217	303.30	2.536	
22	12.504	1.761	30.05	35.66	0.604	0.396	0.877	0.123	3.200	303.20	3.566	
23	12.504	2.229	29.72	45.72	0.546	0.454	0.849	0.151	4.051	302.87	4.572	
313 K		Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{CO2}	w _{IL}	w _{CO2}	m _{IL}	T /K	p /MPa	
20	12.504	0.660	40.21	16.22	0.802	0.198	0.950	0.050	1.199	313.36	1.622	
21	12.504	1.220	39.98	31.92	0.687	0.313	0.911	0.089	2.217	313.13	3.192	
22	12.504	1.761	40.01	44.99	0.604	0.396	0.877	0.123	3.200	313.16	4.499	
23	12.504	2.229	39.94	58.75	0.546	0.454	0.849	0.151	4.051	313.09	5.875	

323 K	Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{CO2}	w _{IL}	w _{CO2}	m _{IL}	T /K	p /MPa
20	12.504	0.660	50.22	21.28	0.802	0.198	0.950	0.050	1.199	323.37	2.128
21	12.504	1.220	49.87	38.97	0.687	0.313	0.911	0.089	2.217	323.02	3.897
22	12.504	1.761	49.78	55.04	0.604	0.396	0.877	0.123	3.200	322.93	5.504
23	12.504	2.229	49.97	73.29	0.546	0.454	0.849	0.151	4.051	323.12	7.329
333 K	Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{CO2}	w _{IL}	w _{CO2}	m _{IL}	T /K	p /MPa
20	12.504	0.660	60.15	25.72	0.802	0.198	0.950	0.050	1.199	333.30	2.572
21	12.504	1.220	59.94	46.75	0.687	0.313	0.911	0.089	2.217	333.09	4.675
22	12.504	1.761	60.03	66.70	0.604	0.396	0.877	0.123	3.200	333.18	6.670
23	12.504	2.229	60.09	90.88	0.546	0.454	0.849	0.151	4.051	333.24	9.088
343 K	Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{CO2}	w _{IL}	w _{CO2}	m _{IL}	T /K	p /MPa
20	12.504	0.660	70.03	29.28	0.802	0.198	0.950	0.050	1.199	343.18	2.928
21	12.504	1.220	69.82	55.18	0.687	0.313	0.911	0.089	2.217	342.97	5.518
22	12.504	1.761	69.94	79.01	0.604	0.396	0.877	0.123	3.200	343.09	7.901
23	12.504	2.229	70.14	109.13	0.546	0.454	0.849	0.151	4.051	343.29	10.913

353 K		Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{CO2}	w _{IL}	w _{CO2}	m _{IL}	T /K	p /MPa	
20	12.504	0.660	79.85	34.17	0.802	0.198	0.950	0.050	1.199	353.00	3.417	
21	12.504	1.220	79.95	65.20	0.687	0.313	0.911	0.089	2.217	353.10	6.520	
22	12.504	1.761	79.91	92.23	0.604	0.396	0.877	0.123	3.200	353.06	9.223	
23	12.504	2.229	80.04	130.54	0.546	0.454	0.849	0.151	4.051	353.19	13.054	
363 K		Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{CO2}	w _{IL}	w _{CO2}	m _{IL}	T /K	p /MPa	
21	12.504	1.220	89.86	74.46	0.687	0.313	0.911	0.089	2.217	363.01	7.446	
22	12.504	1.761	89.87	107.64	0.604	0.396	0.877	0.123	3.200	363.02	10.764	
23	12.504	2.229	89.86	152.85	0.546	0.454	0.849	0.151	4.051	363.01	15.285	

Tabela 7: Dados experimentais VLE para o azoto.

293 K	Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2}	w_{IL}	w_{N2}	m_{IL}	T /K	p /MPa
25	11.768	0.030	20.78	83.41	0.982	0.018	0.997	0.003	0.091	293.93	8.341
26	11.768	0.030	20.48	405.19	0.982	0.047	0.993	0.007	0.235	293.63	40.519
27	11.768	0.030	20.43	627.46	0.895	0.063	0.991	0.009	0.343	293.58	62.746
303 K	Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2}	w_{IL}	w_{N2}	m_{IL}	T /K	p /MPa
25	11.768	0.030	30.13	81.83	0.982	0.018	0.997	0.003	0.091	303.28	8.183
26	11.768	0.030	30.02	374.75	0.982	0.047	0.993	0.007	0.235	303.17	37.475
27	11.768	0.030	30.40	571.85	0.895	0.063	0.991	0.009	0.343	303.55	57.185
313 K	Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2}	w_{IL}	w_{N2}	m_{IL}	T /K	p /MPa
25	11.768	0.030	40.11	79.69	0.982	0.018	0.997	0.003	0.091	313.26	7.969
26	11.768	0.030	40.21	348.75	0.982	0.047	0.993	0.007	0.235	313.36	34.875
27	11.768	0.030	40.11	535.02	0.895	0.063	0.991	0.009	0.343	313.26	53.502

323 K		Massas gás / ILs		Medições		Composições				Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{N2}	w _{IL}	w _{N2}	m _{IL}	T /K	p /MPa
25	11.768	0.030	49.99	76.94	0.982	0.018	0.997	0.003	0.091	323.14	7.694
26	11.768	0.030	49.81	326.17	0.982	0.047	0.993	0.007	0.235	322.96	32.617
27	11.768	0.030	49.74	507.73	0.895	0.063	0.991	0.009	0.343	322.89	50.773
28	11.768	0.030	50.42	684.84	0.861	0.085	0.987	0.013	0.481	323.57	68.484
333 K		Massas gás / ILs		Medições		Composições				Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{N2}	w _{IL}	w _{N2}	m _{IL}	T /K	p /MPa
25	11.768	0.030	59.83	74.04	0.982	0.018	0.997	0.003	0.091	332.98	7.404
26	11.768	0.030	60.40	311.83	0.982	0.047	0.993	0.007	0.235	333.55	31.183
27	11.768	0.030	59.43	484.40	0.895	0.063	0.991	0.009	0.343	332.58	48.440
28	11.768	0.030	60.81	637.32	0.861	0.085	0.987	0.013	0.481	333.96	63.732
343 K		Massas gás / ILs		Medições		Composições				Medições	
Amostra	[C ₄ mim][N(CN) ₂]	CO ₂	T /°C	P /atm	x _{IL}	x _{N2}	w _{IL}	w _{N2}	m _{IL}	T /K	p /MPa
25	11.768	0.030	70.04	72.16	0.982	0.018	0.997	0.003	0.091	343.19	7.216
26	11.768	0.030	70.09	295.67	0.982	0.047	0.993	0.007	0.235	343.24	29.567
27	11.768	0.030	69.45	457.05	0.895	0.063	0.991	0.009	0.343	342.60	45.705
28	11.768	0.030	70.53	603.74	0.861	0.085	0.987	0.013	0.481	343.68	60.374

353 K	Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2}	w_{IL}	w_{N2}	m_{IL}	T /K	p /MPa
25	11.768	0.030	79.96	70.82	0.982	0.018	0.997	0.003	0.091	353.11	7.082
26	11.768	0.030	80.22	282.97	0.982	0.047	0.993	0.007	0.235	353.37	28.297
27	11.768	0.030	80.08	419.36	0.895	0.063	0.991	0.009	0.343	353.23	41.936
28	11.768	0.030	80.13	583.86	0.861	0.085	0.987	0.013	0.481	353.28	58.386
363 K	Massas gás / ILs		Medições		Composições					Medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2}	w_{IL}	w_{N2}	m_{IL}	T /K	p /MPa
25	11.768	0.030	90.11	68.63	0.982	0.018	0.997	0.003	0.091	363.26	6.863
26	11.768	0.080	90.35	273.75	0.982	0.047	0.993	0.007	0.235	363.50	27.375
27	11.768	0.080	90.01	399.77	0.895	0.063	0.991	0.009	0.343	363.16	39.977
28	11.768	0.080	89.88	550.26	0.861	0.085	0.987	0.013	0.481	363.03	55.026

Tabela 8: Dados experimentais VLE para o óxido nitroso azoto.

293 K	massas gás / ILs		medições		Composições					medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2O}	w_{IL}	w_{N2O}	m_{IL}	T /K	p /MPa
29	11.516	0.065	20.29	2.03	0.974	0.026	0.994	0.006	0.128	293.44	0.203
30	11.516	0.297	20.27	12.22	0.893	0.107	0.975	0.025	0.586	293.42	1.222
31	11.516	0.627	20.53	24.13	0.798	0.202	0.948	0.052	1.237	293.68	2.413
303 K	massas gás / ILs		medições		Composições					medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2O}	w_{IL}	w_{N2O}	m_{IL}	T /K	p /MPa
29	11.516	0.065	0.29	2.03	0.974	0.026	0.994	0.006	0.128	293.44	0.203
30	11.516	0.297	0.27	12.22	0.893	0.107	0.975	0.025	0.586	293.42	1.222
31	11.516	0.627	0.53	24.13	0.798	0.202	0.948	0.052	1.237	293.68	2.413
313 K	massas gás / ILs		medições		Composições					medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2O}	w_{IL}	w_{N2O}	m_{IL}	T /K	p /MPa
29	11.516	0.065	0.24	3.62	0.974	0.026	0.994	0.006	0.128	313.39	0.362
30	11.516	0.297	9.96	14.63	0.893	0.107	0.975	0.025	0.586	313.11	1.463
31	11.516	0.627	0.31	33.12	0.798	0.202	0.948	0.052	1.237	313.46	3.312
32	11.516	1.072	39.77	55.55	0.697	0.303	0.915	0.085	2.115	312.92	5.555

323 K	massas gás / ILs		medições		Composições					medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2O}	w_{IL}	w_{N2O}	m_{IL}	T /K	p /MPa
29	11.516	0.065	0.01	4.45	0.974	0.026	0.994	0.006	0.128	323.16	0.445
30	11.516	0.297	0.06	16.80	0.893	0.107	0.975	0.025	0.586	323.21	1.680
31	11.516	0.627	0.36	37.05	0.798	0.202	0.948	0.052	1.237	323.51	3.705
32	11.516	1.072	9.90	64.25	0.697	0.303	0.915	0.085	2.115	323.05	6.425
333 K	massas gás / ILs		medições		Composições					medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2O}	w_{IL}	w_{N2O}	m_{IL}	T /K	p /MPa
29	11.516	0.065	70.05	6.71	0.974	0.026	0.994	0.006	0.128	343.20	0.671
30	11.516	0.297	70.19	21.30	0.893	0.107	0.975	0.025	0.586	343.34	2.130
31	11.516	0.627	70.07	49.29	0.798	0.202	0.948	0.052	1.237	343.22	4.929
32	11.516	1.072	69.98	85.95	0.697	0.303	0.915	0.085	2.115	343.13	8.595

343 K	massas gás / ILs		medições		Composições					medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2O}	w_{IL}	w_{N2O}	m_{IL}	T /K	p /MPa
29	11.516	0.065	70.05	6.71	0.974	0.026	0.994	0.006	0.128	343.20	0.671
30	11.516	0.297	70.19	21.30	0.893	0.107	0.975	0.025	0.586	343.34	2.130
31	11.516	0.627	70.07	49.29	0.798	0.202	0.948	0.052	1.237	343.22	4.929
32	11.516	1.072	69.98	85.95	0.697	0.303	0.915	0.085	2.115	343.13	8.595
353 K	massas gás / ILs		medições		Composições					medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2O}	w_{IL}	w_{N2O}	m_{IL}	T /K	p /MPa
29	11.516	0.065	79.87	7.58	0.974	0.026	0.994	0.006	0.128	353.02	0.758
30	11.516	0.297	80.26	24.10	0.893	0.107	0.975	0.025	0.586	353.41	2.410
31	11.516	0.627	79.95	55.44	0.798	0.202	0.948	0.052	1.237	353.10	5.544
32	11.516	1.072	80.35	98.16	0.697	0.303	0.915	0.085	2.115	353.50	9.816
363 K	massas gás / ILs		medições		Composições					medições	
Amostra	[C₄mim][N(CN)₂]	CO₂	T /°C	P /atm	x_{IL}	x_{N2O}	w_{IL}	w_{N2O}	m_{IL}	T /K	p /MPa
29	11.516	0.065	89.69	8.92	0.974	0.026	0.994	0.006	0.128	362.84	0.892
30	11.516	0.297	90.37	27.30	0.893	0.107	0.975	0.025	0.586	363.52	2.730

31	11.516	0.627	90.19	62.09	0.798	0.202	0.948	0.052	1.237	363.34	6.209
32	11.516	1.072	90.26	109.96	0.697	0.303	0.915	0.085	2.115	363.41	10.996

Anexo B

Gráficos necessários para calcular os valores das constantes de Henry para o N₂O e para o CO₂, apresentados na Figura 28 e 29 respectivamente.

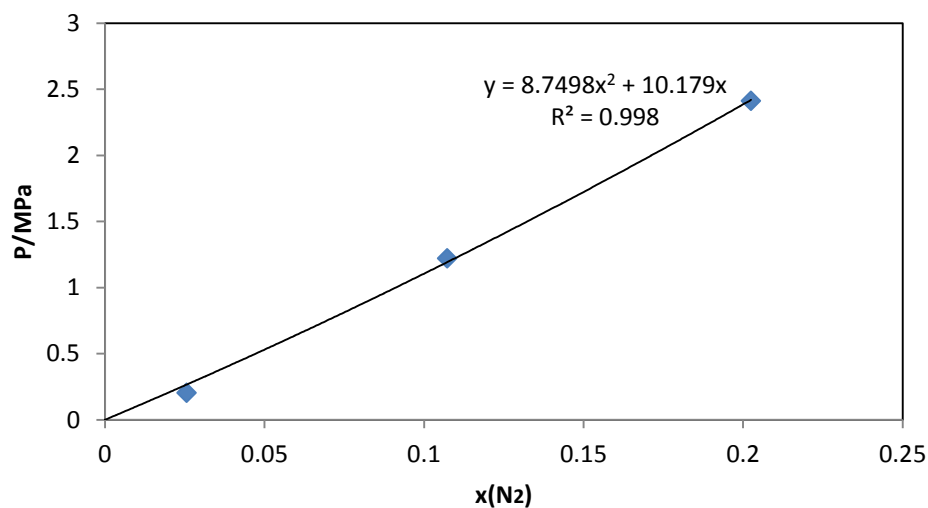


Figura 28: Gráfico da pressão em função da composição do N₂O para a temperatura de 293K.

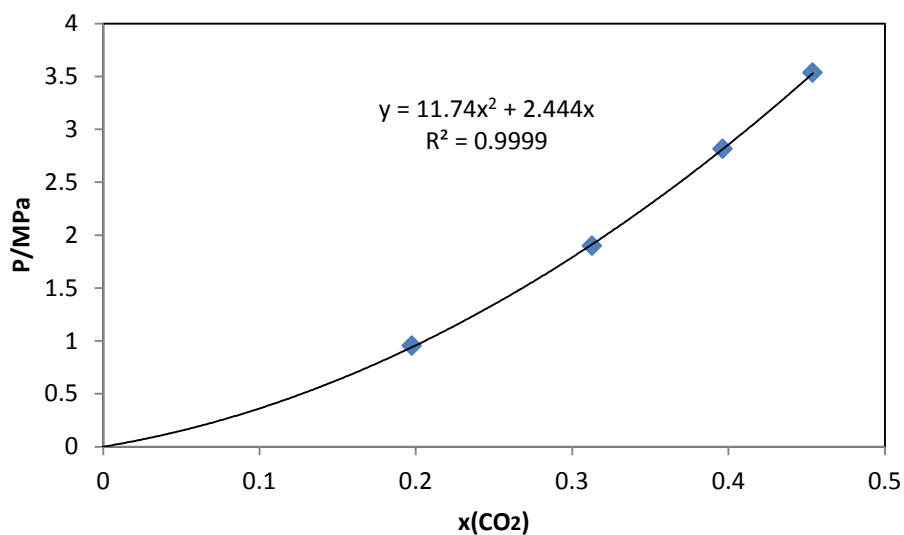


Figura 29: Gráfico da pressão em função da composição do CO₂ para a temperatura de 293K.

Anexo C

Gráficos representativos da solubilidade do CO₂ nos alcanos às temperaturas de 310, 350, 370 e 423K.

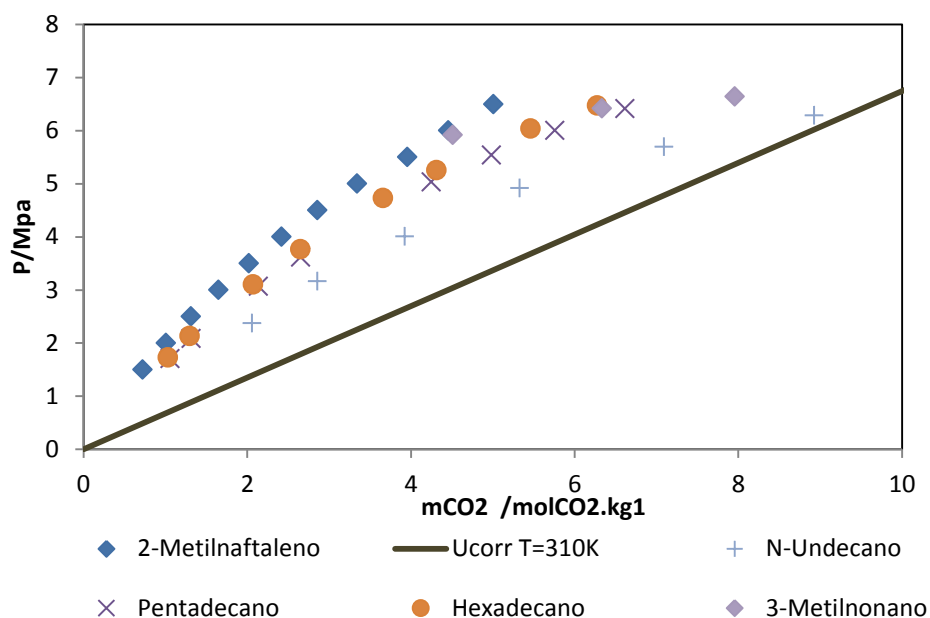


Figura 30: Gráfico da molalidade de CO₂ em função da pressão para a temperatura de 310K. [126, 127]

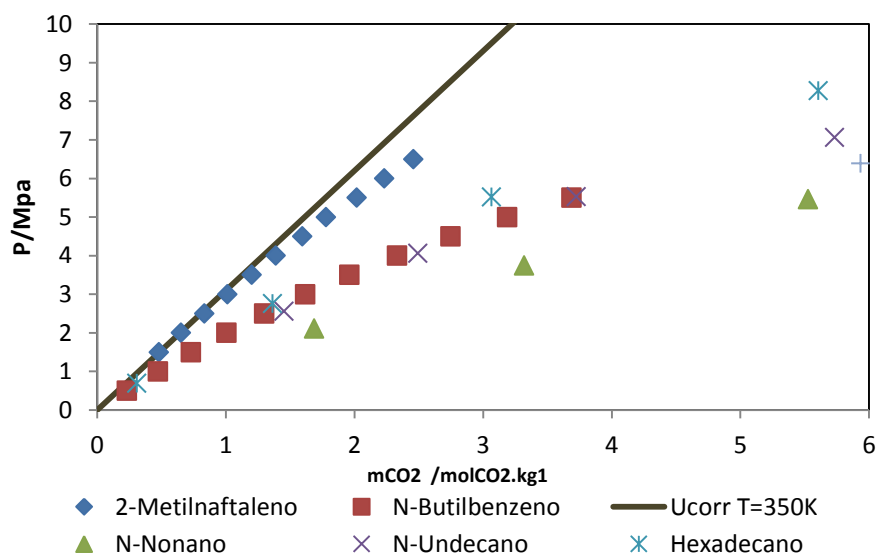


Figura 31: Gráfico da molalidade de CO₂ em função da pressão para a temperatura de 350K. [125-127]

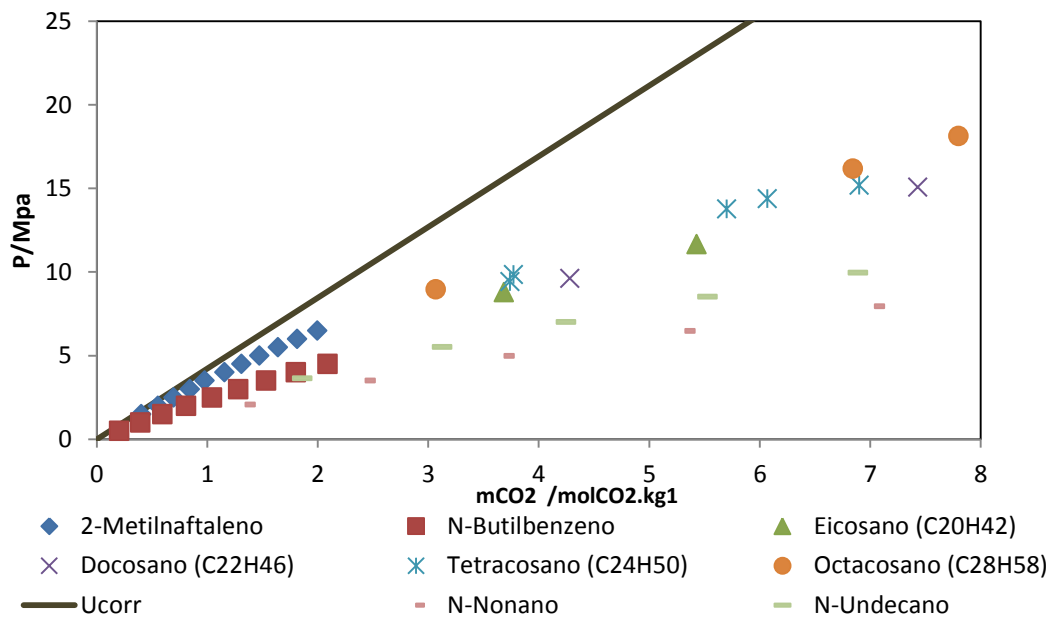


Figura 32: Gráfico da molalidade de CO_2 em função da pressão para a temperatura de 370K. [126, 127]

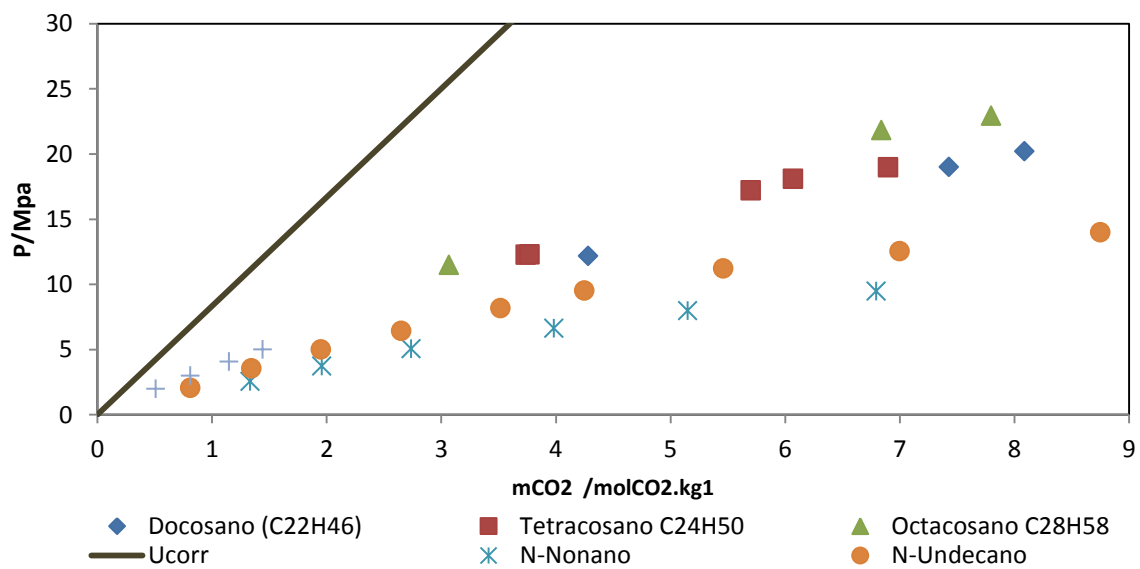


Figura 33: Gráfico da molalidade de CO_2 em função da pressão para a temperatura de 423K. [126, 127]

Anexo D

Gráficos representativos da solubilidade do CO₂ em líquidos iônicos às temperaturas de 343, 353, 363 e 373 K.

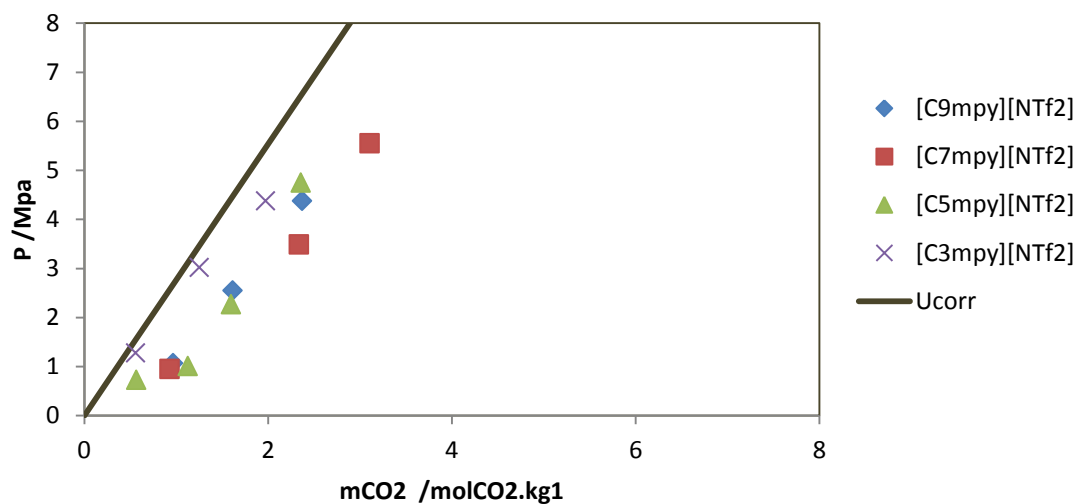


Figura 34: Gráfico da molalidade de CO₂ em função da pressão para a temperatura de 343 K.[15]

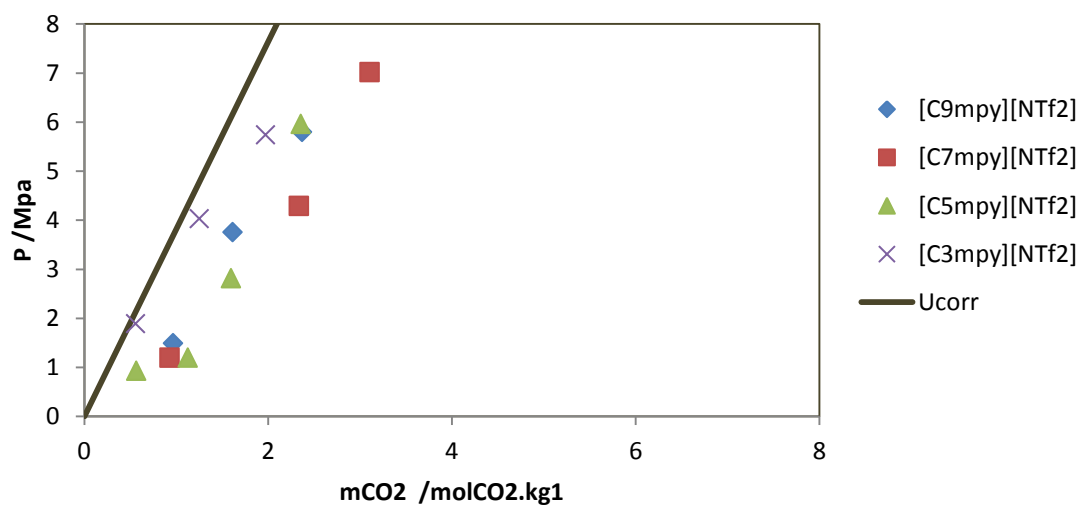


Figura 35: Gráfico da molalidade de CO₂ em função da pressão para a temperatura de 363 K.[15]

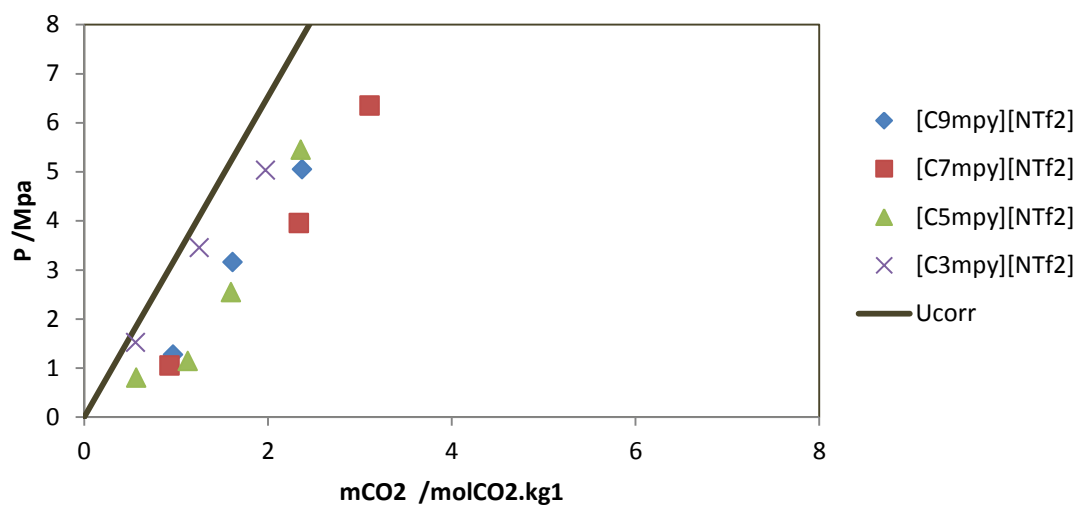


Figura 36: Gráfico da molalidade de CO₂ em função da pressão para a temperatura de 353K.[15]

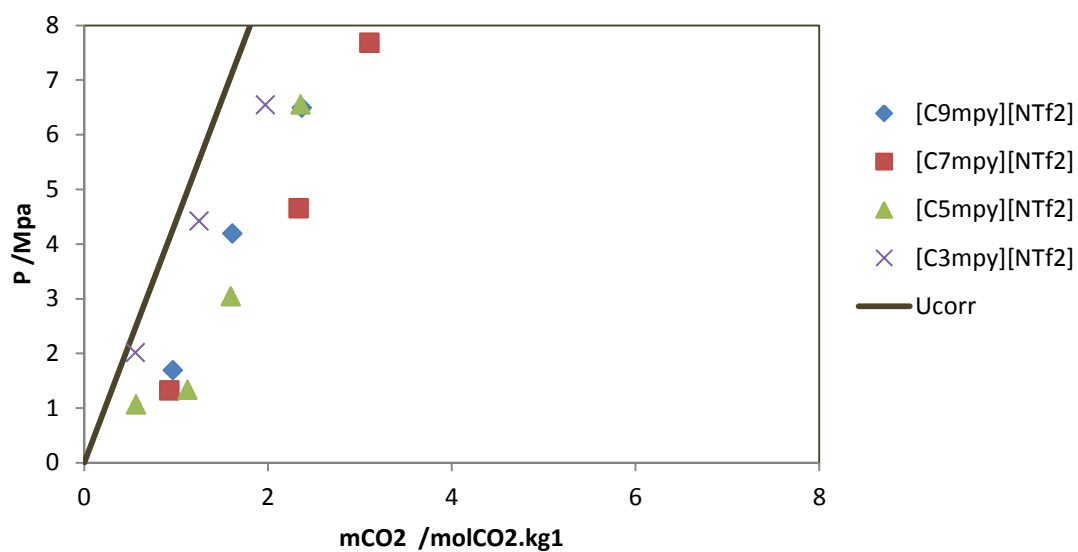


Figura 37: Gráfico da molalidade de CO₂ em função da pressão para a temperatura de 373K.[15]